

**Weichmagnetische Eigenschaften und
kritisches Verhalten am ferromagnetischen
Phasenübergang von Metglas-Systemen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

UDO GÜNTZEL
aus Marl

Bochum ~~1988~~

1989





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543113_0013

**Weichmagnetische Eigenschaften und
kritisches Verhalten am ferromagnetischen
Phasenübergang von Metglas-Systemen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

UDO GÜNTZEL

aus Marl

Bochum 1988

Dissertation eingereicht am: 19.12.88

Tag der mündlichen Prüfung 12.05.89

Referent Priv. Doz. Dr. K. Westerholt

Korreferent Prof. Dr. M. Rosenberg

Vorwort	1
1. Weichmagnetische Eigenschaften von Metallgläsern	
1.1 Einleitung	4
1.2 Probenpräparation und experimenteller Aufbau	10
1.2.1 Herstellung der Proben	10
1.2.2 Apparatur zur Messung von magnetischen Größen an Ringkernen	18
1.2.3 Strukturrelaxation der Proben	20
1.3 Meßergebnisse und Diskussion	24
1.4 Zusammenfassung von Kapitel 1	40
2. Magnetische Phasenübergänge im System $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$	
2.1 Einleitung	42
2.2 Grundlagen der Renormierungsgruppentheorie	44
2.3 Theorie der Phasenübergänge verdünnter magnetischer Systeme	49
2.4 Experimentelle Ergebnisse von einfachen Modell-Systemen	57
2.5 Spezielle Problematik dieser Arbeit	60
2.6 Experimenteller Aufbau	70
2.6.1 Anfangssuszeptibilität	70
2.6.2 Messungen an Ringkernen	72
2.6.3 Spezifische Wärme	72
2.6.4 Ableitung des elektrischen Widerstands nach der Temperatur	75
2.6.5 Magnetische Messungen in großen Feldern	76
2.6.6 Temperaturmessung im Vergleich	77
2.7 Meßergebnisse und Diskussion	78
2.7.1 Messungen in kleinen Feldern	80
2.7.2 Nullfeldmethoden	88
2.7.3 Messungen in großen Feldern	94
2.7.4 Diskussion	119
2.8 Zusammenfassung von Kapitel 2	123
Literaturverzeichnis zu Kapitel 1	125
Literaturverzeichnis zu Kapitel 2	127

Vorwort

Seit der Entdeckung der metallischen Gläser, die durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze hergestellt werden, ist das Interesse an dieser Stoffklasse beständig gewachsen. Metallische Gläser werden seit Mitte der siebziger Jahre intensiv untersucht. Zunächst interessierte man sich hauptsächlich für ihre Struktur /1/, die Rekristallisationsmechanismen /2/ und vor allem für präparationstechnisch wichtige Fragestellungen, um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Mit dem Schmelz-Spinn-Verfahren stand bald eine funktionstüchtige Methode zur Verfügung, die die kontinuierliche Herstellung makroskopisch homogener amorpher Bänder ermöglichte. Das Interesse an diesen Substanzen beruht einerseits auf den technisch interessanten Materialeigenschaften dieser Systeme, wie etwa ihre mechanische Härte und die sehr guten weichmagnetischen Eigenschaften. Andererseits stellen amorphe Festkörper für die Grundlagenforschung eine besondere Herausforderung dar, da die fehlende Gitterperiodizität neue theoretische Konzepte und experimentelle Methoden erforderlich macht. Gubanov /3/ wies als erster darauf hin, daß auch in einem amorphen System eine langreichweitige ferromagnetische Ordnung entstehen kann. Magnetisch verhalten sich metallische Gläser in vielerlei Hinsicht wie die entsprechenden kristallinen Legierungen. Beispielsweise folgt das Sättigungsmoment als Funktion der Konzentration einem Verlauf, der der bei kristallinen Legierungen gefundenen Slater-Pauling-Kurve entspricht. Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung kann ebenfalls durch das Bloch'sche $T^{3/2}$ -Gesetz beschrieben werden, was auf den Beitrag von Spinwellen zurückzuführen ist. Die Temperaturabhängigkeit ist aber hier deutlich stärker als bei den entsprechenden kristallinen Magneten. Aufgrund der verschwindenden Kristallanisotropie und der Abwesenheit von Korngrenzen sind metallische Gläser im Prinzip ideal für weichmagnetische Anwendungen.

Nachdem die makroskopischen Eigenschaften metallischer Gläser durch den Einsatz vieler Forschergruppen bereits gut charakterisiert werden konnten /4/, wuchs vor allem seit Beginn der achtziger Jahre das Interesse im Hinblick auf die Möglichkeit, metallische Gläser als Modellsysteme verdünnter metallischer Ferromagnete zu untersuchen. Hier bieten Metgläser gegenüber kristallinen Legierungen den Vorteil, daß sie sich über einen weiten Konzentrationsbereich herstellen lassen, ohne die metallurgischen Schwierigkeiten, die mit der Entmischung und Clusterbildung verbunden sind und bei kristallinen Systemen oft zu makroskopischer magnetischer Heterogenität führen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Hauptkapitel. Im ersten Teil werden die weichmagnetischen Eigenschaften verschiedener Metglas-Systeme als Funktion der Temperatur und in Abhängigkeit von der Vorbehandlung untersucht. Nach einer kurzen Einleitung, in der die aus der Literatur bekannten Eigenschaften unterschiedlicher Systeme zusammengefaßt und theoretische Modelle für die Hystereseeigenschaften vorgestellt werden, wird zunächst die Herstellung der Proben und der zur Messung der Hystereseeigenschaften benutzte Aufbau beschrieben. Daran schließt sich eine kurze Charakterisierung der untersuchten Systeme an. In Abschnitt 1.3 werden dann die Meßergebnisse dargestellt und diskutiert. Die Zusammenfassung dieses Kapitels bildet den Abschluß des ersten Teils der Arbeit.

Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit den ferromagnetischen Phasenübergängen im System $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$. Diese werden mit verschiedenen Meßmethoden charakterisiert. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen der Phasenübergänge (2.2, 2.3) und die Ergebnisse einfacher Modellsysteme (2.4) aus der Literatur zusammengefaßt. Danach gehe ich auf die spezielle Fragestellung dieser Arbeit unter Berücksichtigung der besonderen metallurgischen Merkmale

metallischer Gläser ein (2.5). Im sechsten Abschnitt dieses Kapitels werden die verwendeten experimentellen Meßapparaturen vorgestellt, soweit sie noch nicht aus Kapitel 1 bekannt sind. Die mit den in 2.6 beschriebenen Methoden erhaltenen Meßergebnisse werden dann im Abschnitt 2.7 präsentiert und diskutiert. Abschließend werden die Ergebnisse aus Kapitel 2 noch einmal kurz zusammengefaßt.

1. Weichmagnetische Eigenschaften von Metallgläsern

1.1 Einleitung

Das Interesse an metallischen Gläsern beruht unter anderem auf deren interessanten weichmagnetischen Eigenschaften. Die Eigenschaften eines weichmagnetischen Stoffes werden bestimmt durch Magnetisierungsprozesse im Bereich kleiner Feldstärken. So ist z. B. für Anwendungen in Leistungstransformatoren wichtig, daß das Material neben einer hohen Sättigungsmagnetisierung auch eine sehr kleine Koerzitivfeldstärke besitzt, um Hystereseverluste klein zu halten. Da die amorphen Werkstoffe keine Korngrenzen haben, die in kristallinen Weichmagneten eine wesentliche Rolle spielen, sollten Metgläser a priori bereits gute weichmagnetische Eigenschaften zeigen. Auch der verglichen mit kristallinen Werkstoffen um den Faktor 3 bis 5 größere spezifische elektrische Widerstand ist technisch interessant, weil dadurch Wirbelstromverluste klein gehalten werden können. Als Kernmaterial in Leistungstransformatoren kommen wegen ihrer relativ großen Sättigungsinduktion vor allem hoch Fe-haltige metallische Gläser in Frage. Für Abschirmzwecke ist es erforderlich, eine möglichst große Anfangspermeabilität zu erreichen. Hier bieten wegen der Unempfindlichkeit gegenüber elastischen Verformungen vor allem magnetostriktionsarme Metgläser auf Co-Basis mit niedrigem Fe-Anteil Anwendungsmöglichkeiten.

Für die Beschreibung der Hysterese-Eigenschaften spielt der Begriff der Anisotropie eine wichtige Rolle. Diese sollte in einem ideal weichmagnetischen Werkstoff möglichst klein sein. Unter magnetischer Anisotropie versteht man die Ausbildung von Vorzugsrichtungen für die Magnetisierung innerhalb einer Probe. Es lassen sich mehrere Arten der

Anisotropie unterscheiden:

1. Formanisotropie
2. Kristallanisotropie
3. Magnetostriktive Anisotropie
4. Paarordnung

Die Formanisotropie ist keine Materialeigenschaft, sondern durch die Geometrie der Probe vorgegeben und führt zu Entmagnetisierungseffekten. Im Falle homogener Magnetisierung ist für einfache Probenformen auch das entmagnetisierende Feld homogen. Dann ist das in der Probe wirkende Feld mit dem angelegten Feld durch die Beziehung $H_i = H_0 - N \cdot M$ verknüpft. Der Entmagnetisierungsfaktor N läßt sich nur für einfache geometrische Objekte wie Ellipsoide berechnen und nimmt z.B. für eine Kugel den Wert $1/3$ an. Kristallanisotropie rührt daher, daß das Kristallfeld der Ionen leichte Richtungen für das Bahnmoment der Elektronen vorgibt, was über Spin-Bahn Kopplung zu leichten Richtungen für die Magnetisierung führt. In amorphen Festkörpern, die keine regelmäßige Gitterstruktur besitzen, sollte dieser Beitrag verschwinden oder nur einen statistischen Restbeitrag zur Gesamtanisotropie liefern.

In metallischen Gläsern sind nur die magnetostriktive- und die Paaranisotropie wichtig. Magnetostriktive Anisotropie tritt auf, solange die Magnetostriktionskonstante λ nicht verschwindet und die Probe mit mechanischen Spannungen σ behaftet ist. Die Anisotropiekonstante läßt sich ausdrücken durch $K = \frac{3}{2} \lambda \sigma$. Während üblicherweise die Magnetostriktion metallischer Gläser in derselben Größenordnung liegt wie bei kristallinen Weichmagneten, verschwindet im System FeCo-Gl (Gl=Glasbildner) die Magnetostriktionskonstante bei einem Fe/(Fe+Co)-Verhältnis von 6-7% /5/. Die Magnetostriktion läßt sich in diesem System näherungsweise durch die Summe aus einem negativen "Ein-Ionen Term" und einem positiven "Zwei-Ionen Term" beschreiben, die sich bei



dieser Konzentration in einem gewissen Temperaturbereich gerade kompensieren /6/, /8/. Abb. 1 zeigt in einem Dreieck-Diagramm die Konzentrationsabhängigkeit der Magnetostruktionskonstante für Metgläser auf Fe-Co-Ni Basis.

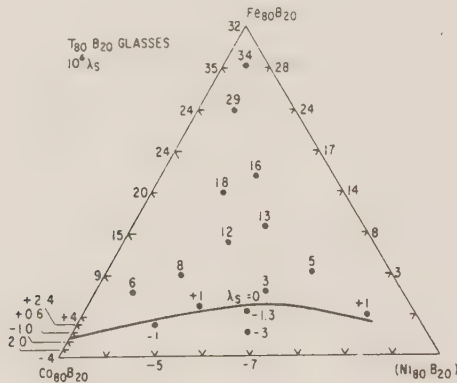


Abb. 1 Magnetostruktionskonstante λ_s als Funktion der Zusammensetzung für amorphes $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{80}\text{B}_{20}$.
Durchgezogene Linie: $\lambda_s = 0$ nach /6/

Ursache für die Paaranisotropie ist die bevorzugte Orientierung von Atompaaaren, z.B. Fe-Ni Paaren, die über Dipol-Dipol Wechselwirkung eine leichte Richtung für die Magnetisierung ergibt. Diese Art der Anisotropie kann gezielt durch Tempern im Magnetfeld unterhalb der Curie-Temperatur erzeugt werden /9/.

Für die Hysterese-Eigenschaften eines Werkstoffes hat die Anisotropie eine große Bedeutung, da z.B. bei Drehprozessen Anisotropieenergie aufgebracht werden muß, um die Magnetisierung aus der leichten Richtung zu drehen. Im Falle uniaxialer Anisotropie läßt sich diese Energie schreiben als $E_U = -K_U \cos \varphi$, wobei φ den Winkel zwischen Magnetisierung

und leichter Richtung angibt. Auch für Blochwandbewegungen spielt die Anisotropie, wie weiter unten beschrieben wird, eine wichtige Rolle. Unter den Blochwänden nehmen die 180° -Wände eine besondere Stellung ein, da die thermodynamischen Potentiale invariant gegenüber Spinumkehr sind, sodaß bei der Verschiebung einer solchen Wand kein Volumeneffekt auftritt. Deshalb sind 180° -Wände besonders leicht beweglich und liefern den größten Beitrag zur Ummagnetisierung in kleinen Feldern. Blochwände werden in ihrer Bewegung durch sogenannte Haftzentren gehemmt. Als Haftzentren kommen strukturelle Defekte, Oberflächenrauigkeiten, Spannungsfelder sowie Konzentrations- und Dichtefluktuationsen in Frage.

Eine quantitative mikroskopische Beschreibung der Hysteresese-Eigenschaften eines realen Weichmagneten liegt bisher nicht vor und ist wegen des großen Einflusses präparativer Störungen extrem schwierig. Die existierenden theoretischen Modelle behandeln jeweils nur eine oder zwei Arten von Haftzentren, wobei zusätzlich Annahmen über deren Verteilung gemacht werden müssen. Experimentell läßt sich die Berechtigung dieser Näherungen nur schwer nachprüfen, da die Art und die Verteilung der Haftzentren nicht genau genug bekannt sind. Eine verbreitete Methode, den Einfluß unterschiedlicher Haftzentren zu studieren, besteht darin, die Proben nach unterschiedlichen thermischen oder mechanischen Vorbehandlungen zu untersuchen. Weiterhin lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit der interessanten Meßgrößen, Permeabilität und Koerzitivfeldstärke, Rückschlüsse auf den Magnetisierungsprozeß und den Einfluß der Haftzentren ziehen. Im Rahmen der Potentialtheorie des Mikromagnetismus /10/ gelingt es unter vereinfachenden Annahmen, die Temperaturabhängigkeit der Hysteresese-Eigenschaften auf makroskopische Größen wie Anisotropie, Magnetostriktion und spontane Magnetisierung zurückzuführen. Unter der Annahme, daß strukturelle Defekte die wesentlichen Haftzentren sind, lassen sich die Koerzitivfeldstärke und die Permeabilität

ausdrücken durch /11/, /12/:

$$(1.1) \quad H_c \propto \frac{\lambda_s}{M_s} K_{\text{eff}}^{\pm 0.25} ; \quad \mu_i \propto \frac{M_s^2}{\lambda_s} K_{\text{eff}}^{\pm 0.25} ,$$

wobei das obere Vorzeichen im Exponenten für Quasiversetzungen und das untere Vorzeichen für Quasiversetzungsdipole gilt. Oberflächenrauigkeiten als Haftzentren führen nach /13/ zu einem Verhalten:

$$(1.2) \quad \mu_i \propto M_s^2 / K_{\text{eff}}^{0.5}$$

Für ein allgemeines statistisch fluktuierendes Potential wurde in /14/ folgender Ausdruck angegeben:

$$(1.3) \quad \mu_i \propto M_s^2 / K_{\text{eff}}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetostriktion und der effektiven Anisotropiekonstante läßt sich in vielen Metgläsern durch einfache Potenzgesetze der Magnetisierung beschreiben:

$$\lambda_s \propto M_s^3 ; \quad K_{\text{eff}} \propto M_s^\alpha \quad 2 \leq \alpha \leq 3 \quad /15//16/$$

Damit erhält man aus den obigen Formeln für die Temperaturabhängigkeit der weichmagnetischen Eigenschaften Ausdrücke der Form:

$$(1.4) \quad \mu_i \propto M_s^x ; \quad H_c \propto M_s^y$$

mit Exponenten $-1.75 \leq x \leq 0.5$ und $1.25 \leq y \leq 2.75$.

Insbesondere bei tiefen Temperaturen ist daher für gute Ferromagnete nur eine schwache Temperaturabhängigkeit der Hysterese-Eigenschaften zu erwarten. Die meisten Untersuchungen der weichmagnetischen Eigenschaften beschränken sich auf den Temperaturbereich $T > 100$ K. Hier ist die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität und Koerzitivfeldstärke in der Tat nur schwach und läßt sich gut mit

Hilfe der Beziehungen 1.1 bis 1.3 beschreiben /17/,/18/. Unterhalb 80 K wurde jedoch bei einigen handelsüblichen Metgläsern eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit beobachtet /19/. Die Frage, ob die Ursache dieses Verhaltens präparationsabhängige Verunreinigungen sind oder ob es sich um eine intrinsische Eigenschaft der metallischen Gläser handelt, soll im ersten Kapitel dieser Arbeit näher untersucht werden.

1.2 Probenpräparation und experimenteller Aufbau

1.2.1 Herstellung der Proben

Zur Herstellung amorpher Materialien stehen heute eine Reihe von Verfahren zur Verfügung. Es lassen sich prinzipiell vier Techniken voneinander unterscheiden:

1. Aufdampfen auf ein gekühltes Substrat
2. Abschrecken aus der Schmelze
3. Sputtern
4. Festkörperreaktion

Die ersten amorphen Werkstoffe wurden durch Aufdampfen auf ein gekühltes Substrat bereits 1952 von Buckel und Hilsch /20/ hergestellt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der sehr hohen erzielbaren Abkühlrate von bis zu 10^{10} K/s. Damit lassen sich Proben über einen sehr weiten Konzentrationsbereich bis zu fast reinen Metallen herstellen. Ein großer Nachteil ist aber die Beschränkung auf dünne Filme ($d < 100$ nm), die einer Untersuchung teilweise nur schwer zugänglich sind. Eine deutliche Verbesserung bietet hier das Abschrecken aus der Schmelze. Die ersten metallischen Gläser wurden bereits 1960 von Duwez und Mitarbeitern mit Hilfe des Gunn-Verfahrens hergestellt /22/. Bei dieser Methode wird ein Schmelztropfen mit hoher Geschwindigkeit auf eine Kupferrutsche geschossen, wo die Schmelze schnell erstarrt. Durch die Form der Rutsche wird ein hoher Anpreßdruck der Schmelze auf die Unterlage erzeugt, der einen guten Wärmeübergang gewährleistet. Ein ähnliches Verfahren stellt die Hammer-Amboß-Methode dar, bei der der Schmelztropfen zwischen zwei sich schnell aufeinander zu bewegenden Cu-Stempeln zusammengedrückt wird. Durch Abschrecken aus der Schmelze lassen sich Abkühlraten von 10^5 - 10^6 K/s erzielen. Der Nachteil der beiden letztgenannten Methoden liegt in der unregelmäßigen Probenform (splats). Das erste kontinuierliche Verfahren zur Herstellung amorpher Bänder wurde 1969 von Pond und Maddin

vorgestellt /23/, die die Schmelze durch eine Quarzdüse auf die innere Wandung eines rotierenden Hohlzylinders aufspritzten. Die heute meistgebräuchliche Methode des Schmelzspinnens geht auf Liebermann und Graham zurück /24/. Die Probe wird hier in ein Quarzrohr gefüllt, welches an einem Ende eine Öffnung von ca. 0.5 mm ϕ besitzt. Dieses befindet sich in einer HF-Spule, die die Probe induktiv bis über den Schmelzpunkt aufheizt. Bei der gewünschten Temperatur wird die Schmelze durch Gasdruck auf die Oberfläche eines schnell rotierenden Kupferrades gespritzt. Die Abkühlrate hängt dabei wesentlich von der Umfangsgeschwindigkeit des Rades ab, die typisch zwischen 20 und 50 m/s liegt. Als Ergebnis erhält man Bänder von ca. 10 bis 50 μ m Dicke. Solche Bänder werden heute bereits in industriellem Maßstab von bis zu 50 cm Breite und mehreren 100 m Länge hergestellt. Als weitere Verfahren zur Herstellung amorpher Legierungen, auf die hier im einzelnen jedoch nicht näher eingegangen werden kann, sind noch zu nennen:

Laserverglasung, die zur Amorphisierung der Oberfläche von Werkstücken benutzt werden kann, sowie Amorphisierung durch Ionenstrahlen und Sputtern. In letzter Zeit hat auch die Amorphisierung durch Festkörperreaktionen wie Hydrierung und anomale Diffusion /25/ in der Werkstoffforschung an Bedeutung gewonnen.

Die durch Abschrecken aus der Schmelze hergestellten Proben enthalten zur Stabilisierung der amorphen Struktur etwa 20 Atomprozent glasbildende Elemente, wie B, C, P und Si. Der Grund dafür wird aus den Phasendiagrammen der Übergangsmetalle mit diesen Elementen ersichtlich. In Abb. 2 sind einige Beispiele für die binären Phasendiagramme dieser Systeme dargestellt. Alle weisen das typische Eutektikum bei etwa 20% Glasbildneranteil auf.

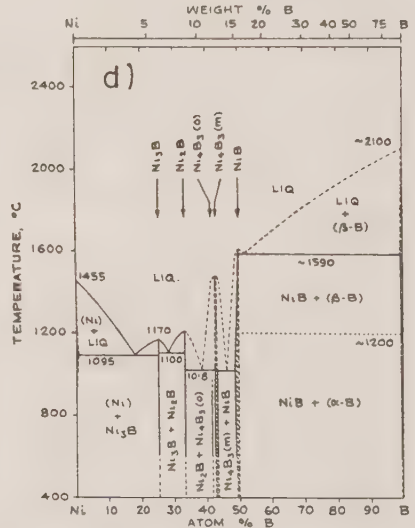
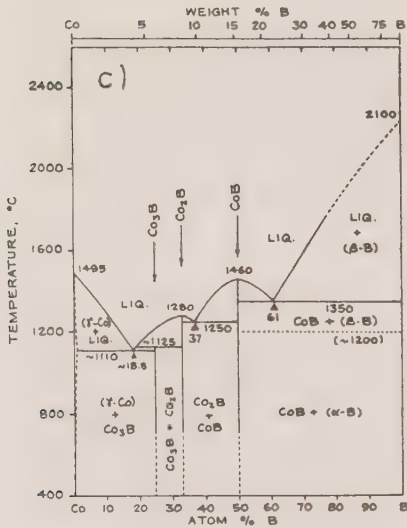
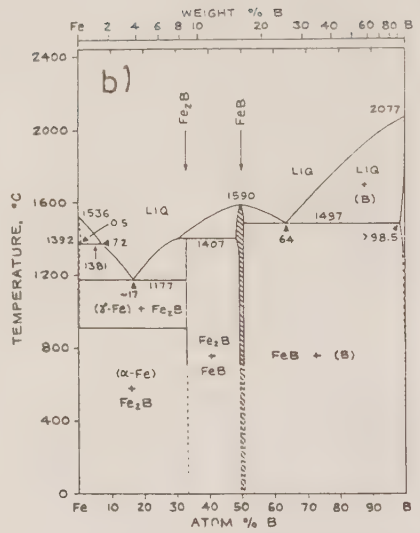
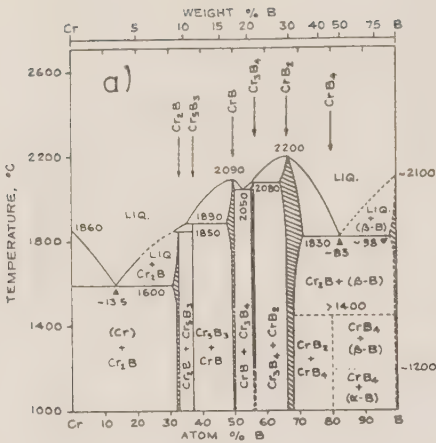


Abb. 2 Binäres Phasendiagramm von:

a) $\text{Cr}_{100-x}\text{B}_x$

b) $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$

c) $\text{Co}_{100-x}\text{B}_x$

d) $\text{Ni}_{100-x}\text{B}_x$

aus /20/

Dies hat zwei Konsequenzen. Zum einen ist die Viskosität aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur schon recht hoch, zum anderen ist zur Bildung der stabilen kristallinen Randphasen eines Eutektikums ein hohes Maß an Diffusion notwendig. Dies begünstigt die Glasbildung und hat zur Folge, daß man bei der Herstellung metallischer Gläser auf einen Bereich in der Nähe eines Eutektikums beschränkt ist. Der zur Glasbildung konkurrierende Prozeß der Kristallisation kann durch eine genügend hohe Kühlrate verhindert werden, da hierzu Keimbildung und Wachstum erforderlich sind. Bei hohen Temperaturen bildet vor allen Dingen die Keimbildung ein Hindernis für die Kristallisation, da zur Ausbildung eines stabilen Keims eine kritische Größe überschritten werden muß, bevor der Keim aufgrund statistischer Fluktuationen wieder zerfällt. Bei tiefen Temperaturen behindert vor allem die zum Wachstum erforderliche Diffusion die Kristallisation. Dazwischen liegt ein Bereich, in dem die Bildungsrate der kritischen Keime und die Diffusion genügend groß sind, um Kristallisation zu ermöglichen. Diesen Bereich gilt es zu vermeiden, woraus sich eine minimale Abkühlrate ergibt, die einem Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm entnommen werden kann. Ein schematisches ZTU Diagramm ist in Abb. 3 wiedergegeben. Innerhalb des schraffierten Gebietes ist ein bestimmter Volumenanteil kristallisiert. Um amorphes Material zu erhalten, muß dieses Gebiet unterlaufen werden.

Die hier untersuchten amorphen Bänder wurden mit der am Institut vorhandenen Schmelz-Spinn-Apparatur hergestellt. Eine Prinzipskizze zeigt Abb. 4. Der Aufbau besteht aus einem evakuierbaren Rezipienten mit den notwendigen Hochfrequenzdurchführungen und Gasanschlüssen. Der angeschlossene Pumpstand besteht aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe und einer Öl-Diffusionspumpe.

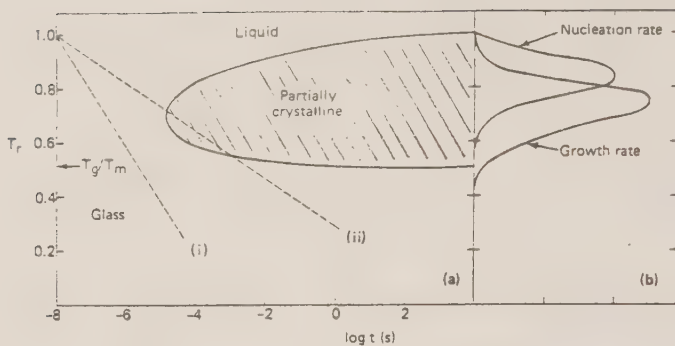


Abb. 3 a) Schematisches Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm für ein System mit $T_g/T_m = 0.5$.
 T_g = Glastemperatur, T_m = Schmelztemperatur
 i ergibt amorphes, ii ergibt teilkristallines Material.
 b) Keimbildungs- und Wachstumsrate als Funktion der Temperatur aus [7].

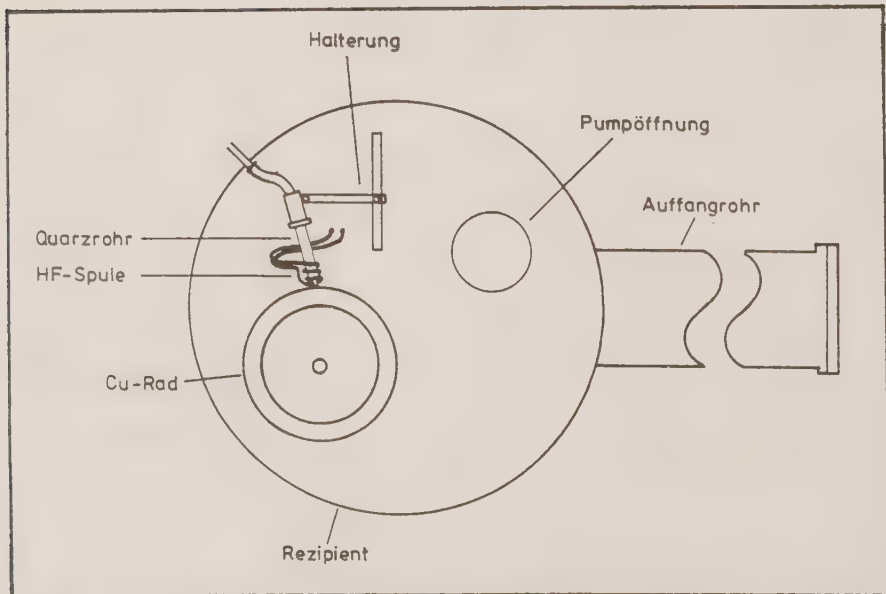


Abb. 4 Skizze der Schmelz-Spinn-Apparatur . $\varnothing$ des Cu-Rades: 20 cm

In dem Rezipienten befindet sich ein Kupferrad von 20 cm Durchmesser, das von außen über eine drehbare Vakuumdurchführung von einem Elektromotor ($P_{\max}=190 \text{ W}$, $U_{\max}=5000 \text{ min}^{-1}$) angetrieben wird. Über diesem Kupferrad ist eine Halterung zur Befestigung der Quarzdüsen angebracht, welche, mit einem Schlauchanschluß versehen, über ein Magnetventil an einer Argondruckflasche angeschlossen wird. Um einen Druckabfall während der Herstellung zu vermeiden, ist zwischen dem Magnetventil und der Druckflasche ein Reservoir mit 50 l Füllvolumen installiert. Das untere Ende des Quarzrohres befindet sich in einer wassergekühlten Spule, die möglichst dicht über der Radoberfläche befestigt wird und von einem Hochfrequenzgenerator (510 kHz, $P = 20 \text{ kW}$) gespeist wird.

Vor jedem Herstellungsgang wurde der Rezipient mehrfach mit Reinstargon (5.0) gespült und auf einen Enddruck von $5 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$ evakuiert. Um eine Gasentladung zu vermeiden, wurde schließlich der Rezipient vor dem Aufheizen der Probe mit 1 kPa Argon befüllt. Die Quarzrohre zur Aufnahme der Proben waren 15 cm lang, der Innendurchmesser betrug 8 mm. Die Öffnung der Runddüse betrug 0.4 bis 0.5 mm. Zum Schmelz-Spinnen erwiesen sich folgende Einstellungen als günstig:

1. Abstand Düse-Rad: 0.2 mm
2. Winkel zwischen Quarzrohr und der Normalen zur Radoberfläche: 15° .
3. Argondruck im Reservoir: 120 kPa
4. Argondruck im Rezipienten: 1 kPa
5. Radumfangsgeschwindigkeit: 30 - 40 m/s

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Systeme.

Tab. 1 Übersicht: Hergestellte Systeme

System	Herstellte Konzentration	$V_{\text{Rad}} / \text{ms}^{-1}$	Dicke/ μm (typische Werte)	Breite/mm (typische Werte)
$\text{Fe}_{100-y} \text{B}_y$	$y = 75, 78, 81, 83, 84, 87$	30	30-35	1.5-2.5
$\text{Fe}_{80-y} \text{Mo}_y \text{B}_{20}$	$y = 1, 2, 3, 4$	30	25-30	1-2
$(\text{Co}_{.93} \text{Fe}_{.07})_{75-y} \text{Mo}_y \text{B}_{25}$	$y = 0.5, 1, \dots, 3$	30	20-30	1.5-2.5
$(\text{Fe}_{1-x} \text{Ni}_x)_{80} \text{B}_{20}$	$x = 0.40, 0.50, 0.83, 0.85, 0.87, 0.90$	40	15-25	1.5-2.5
$(\text{Fe}_{1-x} \text{Cr}_x)_{85} \text{B}_{15}$	$y = 0.17, 0.20, 0.22, 0.25, 0.27, 0.30^*$	40	12-25	1.5-3

*) Herr O.Boxberg hat im Rahmen seiner Diplomarbeit den Konzentrationsbereich der

FeCrB-Proben über 30% Cr hinaus erweitert.

Zur Herstellung der Proben wurden die Ausgangsmaterialien Fe (m3N8), Co (m4N8), Cr (m3N8) bzw. Ni (m3N8) und B mit einer Reinheit von 99.5% in eine Quarzampulle von 6mm Innendurchmesser gefüllt. Die Gesamtmasse der Einwaage betrug jeweils 5 g. Die Ampulle wurde bis auf $5 \cdot 10^{-1}$ Pa evakuiert und zugeschmolzen. Dann wurden die Proben in einem Hochfrequenzfeld aufgeschmolzen und homogenisiert. Nach dem Erkalten der Probe wurden die Ampullen aufgebrochen, die Legierung in die Quarzdüsen gefüllt und in die Schmelz-Spinn-Apparatur eingebaut. Die erhaltenen Bänder waren 10 bis 30 μ m dick und ca 1 - 3 mm breit. Die Amorphizität der Proben wurde auf mehrere Arten getestet. Zunächst können größere kristalline Bereiche aufgrund der Sprödigkeit ausgesondert werden. Zusätzlich wurden Teile der Bänder stichprobenartig mit Röntgenbeugung untersucht. Es zeigte sich bei allen Stichproben das für die amorphe Struktur charakteristische breite Beugungsmaximum. Ferner sind auch die weichmagnetischen Eigenschaften im ferromagnetischen Bereich selbst ein gutes Kriterium für die Amorphizität /26/.

Die Zusammensetzung der Proben ist im Prinzip schon durch die Einwaage vorgegeben, wurde aber zusätzlich noch mit Hilfe des am Institut befindlichen REM mit Auger-Analyse überprüft. Es ergaben sich im Rahmen der Auflösung von 0.5 at % keine Abweichungen von den Einwaagekonzentrationen.

1.2.2 Apparatur zur Messung von magnetischen Größen an Ringkernen

Die Permeabilität und die Hystereseschleifen wurden an geschlossenen Kernen gemessen, da nur diese Geometrie es erlaubt, Entmagnetisierungseffekte zu vermeiden. Dazu wurden ca. 12 cm des amorphen Bandes spiralförmig aufgewickelt. Der Innendurchmesser der Ringe betrug 11 mm. Auf diese Ringkerne wurde toroidförmig eine Pickup-Spule aus kaptonisoliertem Cu-Draht aufgebracht. Die erreichbare Windungszahl für eine einlagige Spule liegt bei einer Drahtdicke von 0.12 mm bei etwa 200 Windungen. Darüber wurden parallel zwei Feldspulen ebenfalls aus kaptonisoliertem Cu-Draht gewickelt. Die eine Feldspule diente der Erzeugung eines Wechselfeldes, die andere bot die Möglichkeit, gleichzeitig ein statisches Feld zu überlagern. Die Kaptonisolation hat gegenüber lackisolierten Drähten den Vorteil, daß sie widerstandsfähiger gegenüber mechanischen Verletzungen ist, und somit Kurzschlüsse der Pickup-Spule über das Kernmaterial vermieden werden können. Ferner erlaubt die thermische Belastbarkeit von Kapton bis 350°C die Proben mit dem Spulensystem zu tempern. Mit den benutzten Spulensystemen konnten maximal Feldstärken bis zu 5000 A/m erzeugt werden. Bei größeren Feldern waren aufgrund des Ohmschen Widerstands des Spulendrahtes bei sehr tiefen Temperaturen bereits Aufheizeffekte zu beobachten.

Zur Messung der Permeabilität betrug die Feldstärke 10^{-4} bis 10^{-2} A/m bei einer Frequenz von 87 Hz. Die in der Pickup-Spule induzierte Spannung wird mit einem Lock-In Verstärker gemessen. Die Meßdatenerfassung erfolgte mit einem Mikrocomputer mit Interface und IEEE-Schnittstelle. Zur Aufzeichnung der Hystereseschleifen wird die in der Pickup-Spule induzierte Spannung elektronisch integriert und auf den Y-Kanal eines schnellen X-Y-Schreibers gegeben. Die über einem Vorwiderstand im Feldspulenkreis abgegriffenen Spannung steuert den X-Kanal des Schreibers. Abb. 5 zeigt eine Prinzipskizze des experimentellen Aufbaus.

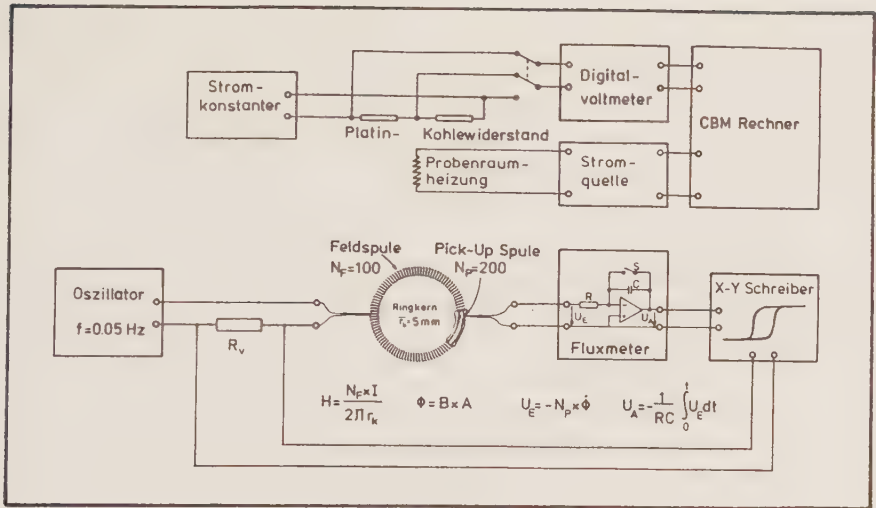


Abb. 5 Blockschaltbild des Aufbaus zur Hysteresemessung.

Für das angelegte Feld wurde bei der Hysteresemessung eine Dreieckform mit einer Frequenz von 0.05 Hz gewählt. Diese Frequenz ergibt sich als Kompromiß zwischen der Bedingung, die Hystereseschleife quasistatisch zu durchfahren, und dem Effekt von Thermospannungen am Eingang des Integrators, die zur Drift der Ausgangsspannung führen. Um diesen Effekt klein zu halten, verfügt der Integrator über eine entsprechende Kompensationsvorrichtung.

Für den am Institut vorhandenen He-Verdampfer-Kryostaten wurde zur Aufnahme der Ringkerne ein Probenhalter konstruiert. Die Ringkerne werden mittels einer Schraube und eines Deckplättchens auf einem Kupferblock fixiert, in dem sich die der Temperaturmessung dienenden Widerstände befinden. Im Temperaturbereich 35 K bis 300 K wurde ein Platinwiderstand eingesetzt. Unterhalb 35 K diente ein Kohlewiderstand als Thermometer.

1.2.3 Strukturrelaxation der Proben

Durch den Herstellungsprozeß und das Aufwickeln zu Ringkernen sind die Proben extrem stark verspannt. Um diese Spannungen auszuheilen, müssen die Proben angelassen werden. Dabei ist darauf zu achten, daß die Anlaßtemperatur deutlich unter der Kristallisationstemperatur bleibt. Für die meisten hier untersuchten Systeme ist die Kristallisationstemperatur bekannt /27/. Sie liegt in der Größenordnung 700 K und damit deutlich oberhalb der Anlaßtemperatur, die zwischen 550 K und 600 K betrug. Für das System $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ wurden die Kristallisationstemperaturen mit Hilfe des elektrischen Widerstandes bestimmt. Das Einsetzen der Kristallisation macht sich im Widerstand durch einen deutlichen Abfall bemerkbar, da die amorphen Systeme aufgrund der strukturellen Unordnung einen höheren Restwiderstand besitzen als die entsprechenden kristallinen Phasen. Abb. 6 zeigt die Kristallisationstemperatur von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ als Funktion der Cr-Konzentration.

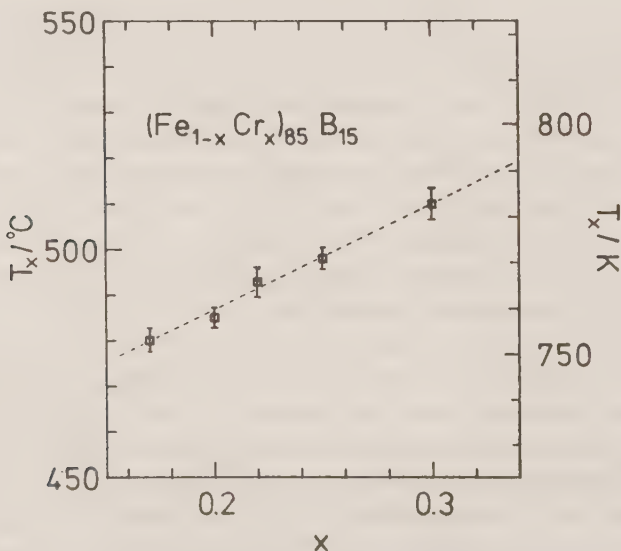


Abb. 6 Kristallisationstemperatur von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ als Funktion der relativen Cr-Konzentration.

Sie liegt hier ebenfalls deutlich oberhalb 700 K und nimmt leicht mit dem Cr-Gehalt zu. Unterhalb dieser Temperatur finden bereits Platzwechselforgänge statt, die bei relativ kurzen Temperzeiten noch nicht zur Kristallisation, aber zur Relaxation der amorphen Struktur im Bereich atomarer Abstände führen. Bei längeren Temperzeiten läßt sich eine beginnende Kristallisation auch unterhalb 700 K nicht ausschließen, wie das Röntgenspektrum einer bei 600 K für 50 h ausgelagerten Probe zeigt. Während im unbehandelten Zustand nur das für amorphe Substanzen charakteristische breite Maximum zu sehen ist (Abb.7a), treten bei der getemperten Probe bereits kleine Peaks aus dem Untergrund hervor (Abb.7b). Die deutlich höheren Kristallisationstemperaturen, die mit Widerstandsmessungen bestimmt wurden, hängen mit der dort verwendeten hohen Aufheizrate von 17 K/s zusammen.

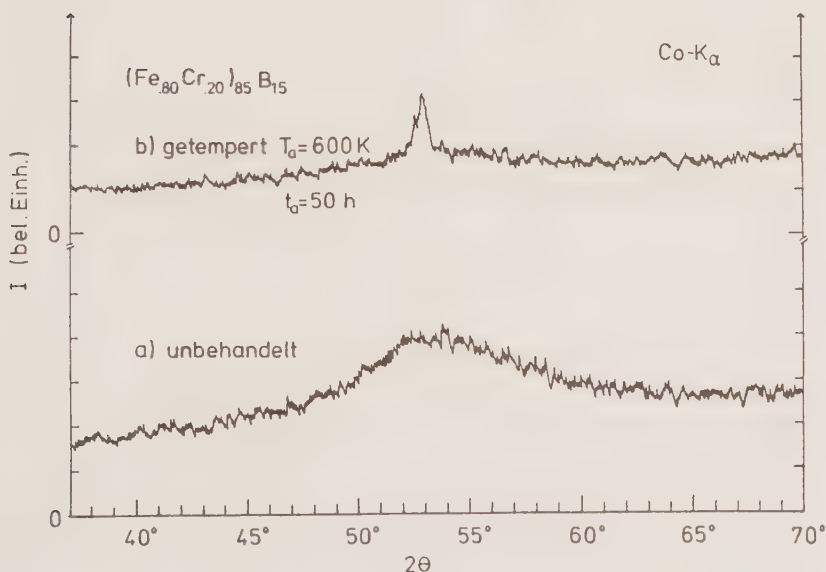


Abb. 7 Röntgenspektrum einer Probe $(\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20})_{85}\text{B}_{15}$
a) im frisch hergestellten Zustand
b) nach längerem Anlassen ($t_a = 50$ h, $T_a = 600$ K)

Durch die Relaxationsprozesse beim Tempern können einerseits mechanische Verspannungen ausgeheilt werden, andererseits beeinflußt die sich ausprägende Nahordnung auch andere Größen wie z.B. die Austauschwechselwirkung und damit die magnetische Ordnungstemperatur. Anhand der Curie-Temperatur läßt sich der Relaxationsprozess gut verfolgen, wie am Beispiel der Probe (Fe₈₀Cr₂₀)₈₅B₁₅ kurz erläutert werden soll. Die Ordnungstemperatur nimmt mit dem Anlassen zunächst bei kurzen Zeiten stark ab und zeigt ein Sättigungsverhalten bei längerem Tempern. Abb. 8 zeigt das Verhalten für drei verschiedene Anlaßtemperaturen. Solche Relaxationsprozesse werden oft durch ein Ensemble von Zwei-Niveau-Systemen beschrieben. Die durchgezogenen Kurven stellen Fits an ein gestrecktes Exponentialgesetz dar. In Ref./28/ wurde für das Relaxationsverhalten folgender Ausdruck angegeben:

$$(1.5) \quad \frac{T_{c0} - T_c(t)}{T_{c0} - T_{c\infty}} = (1 - \exp[-(Kt)^n])$$

Für die Parameter n, T_{c∞} und K ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} T_a = 550 \text{ K: } n &= 0.30, T_{c\infty} = 141 \text{ K}, K = 8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ T_a = 575 \text{ K: } n &= 0.33, T_{c\infty} = 147 \text{ K}, K = 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ T_a = 600 \text{ K: } n &= 0.31, T_{c\infty} = 149 \text{ K}, K = 8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Aus dem Arrhenius-Ansatz für K

$$(1.6) \quad K = K_0 \exp(-E_a/k_B T)$$

erhält man für die mittlere Aktivierungsenergie E_a = 1.3 eV.

Die Abnahme der Curietemperatur im System FeCrB läßt sich verstehen, wenn man eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen Fe und Cr annimmt, deren Einfluß aufgrund der größeren Nahordnung und reduzierten nächsten Nachbarabstände mit dem Tempern zunimmt.

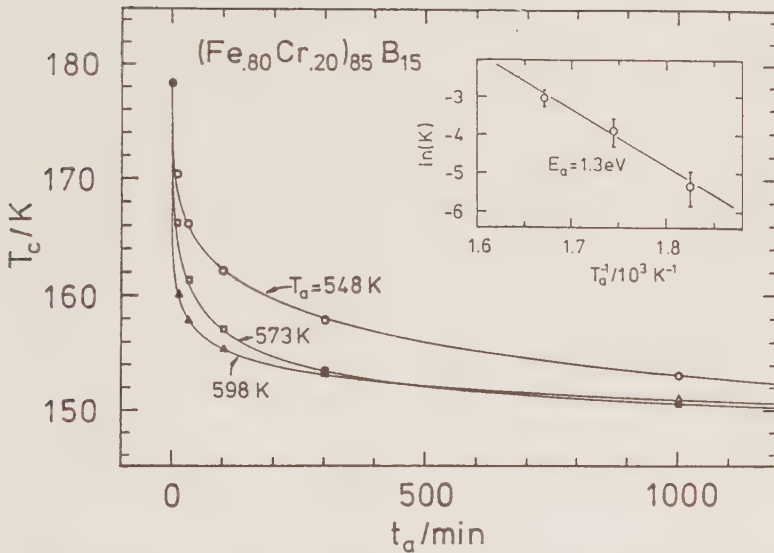


Abb. 8 Curie-Temperatur einer Probe $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20})_{85}\text{B}_{15}$ als Funktion der Temperzeit für Anlaßtemperaturen von 548 K, 573 K und 598 K. Durchgezogene Linien: Fits $\Delta T_c(t)/\Delta T_c(\infty) = 1 - \exp(-Kt)$ Das Innenbild zeigt K als Funktion der reziproken Anlaßtemperatur. Erläuterung siehe Text.

Um Kristallisation zu vermeiden und dennoch den Einfluß von Spannungen zu minimieren, wurden die Proben 5 h bei 573 K im Vakuum ($p < 5 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$) getempert. Die Ringkerne wurden danach von den Spulensystemen befreit und aus der Änderung des Krümmungsradius der getemperten Proben im bewickelten Zustand $r_i = 5 \text{ mm}$ und im entspannten Zustand $r_f = 5.5 \text{ mm}$ läßt sich abschätzen, daß die beim Aufwickeln entstandenen Spannungen zu 90 % während des Temperns ausgeheilt wurden. Die Proben wurden nun im entspannten Zustand mit Primär- und Sekundärwicklung versehen und erneut gemessen.

1.3 Meßergebnisse und Diskussion

In Abb. 9 ist die Temperaturabhängigkeit der Hystereseeigenschaften zweier Metgläser mit nahezu gleicher Zusammensetzung gegenübergestellt. Bei der Probe in Abb. 9a handelt es sich um ein kommerzielles Metglas * der Zusammensetzung $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2(\text{SiB})_{20}$ aus Ref. /19/. Die Probe in Abb. 9b $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$ wurde unter Laborbedingungen präpariert, d.h. Verwendung reiner Ausgangsmaterialien und Herstellung unter Argonatmosphäre. Die Temperaturabhängigkeit der Probe a zeigt einen rapiden Abfall der Permeabilität und einen entsprechenden Anstieg der Koerzitivfeldstärke unterhalb 80 K.

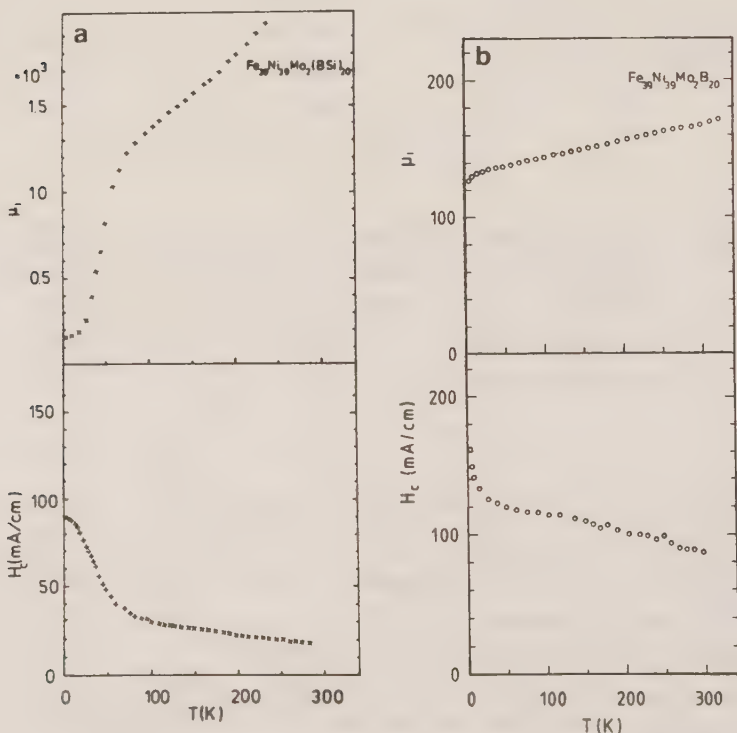


Abb. 9 Permeabilität (oberes Bild) und Koerzitivfeldstärke (unteres Bild) als Funktion der Temperatur für:

a) $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2(\text{Si,B})_{20}$ aus /19/

b) $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$

*) Vitrovac 4040 Vacuumschmelze Hanau

Dagegen ist bei Probe b kein scharfer Knick im Kurvenverlauf zu sehen. Koerzitivfeldstärke und Permeabilität ändern sich nur wenig unterhalb 20 K, wobei die Temperaturabhängigkeit mit fallender Temperatur stetig zunimmt. Ein Vergleich der Hystereseseform bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 10) zeigt, daß sich bei Probe a der Magnetisierungsprozeß unterhalb 80 K ändert. Die bei hohen Temperaturen deutlich auflösbaren Barkhausensprünge sind bei 4.2 K stark verschmiert. Dagegen bleiben bei Probe b auch bei 4.2 K die Sprünge scharf. Die Zahl der Haftzentren hat im Falle a bei 4.2 K offensichtlich stark zugenommen. Als Ursache dafür kommen kleine Verunreinigungen einer ferromagnetischen, ferrimagnetischen oder antiferromagnetischen Phase in Frage, die in labormäßig hergestellten Proben nicht vorhanden sind.

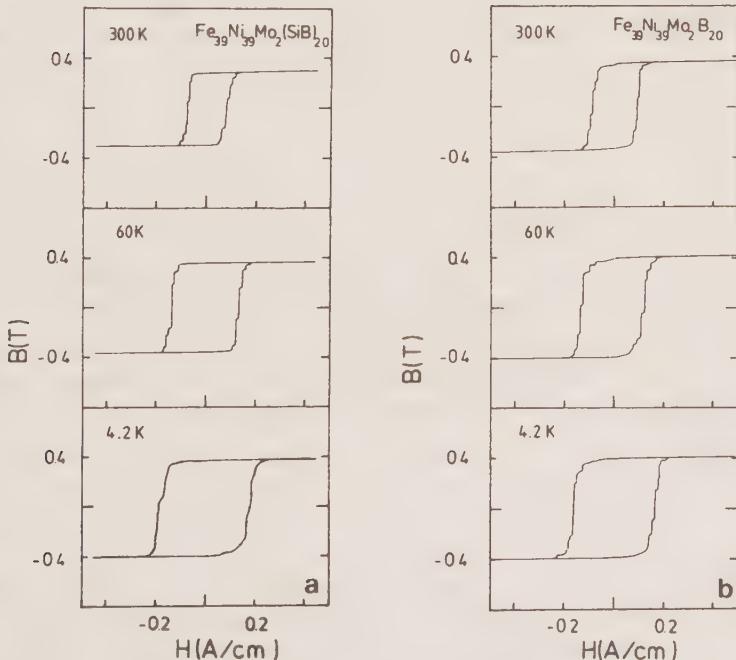


Abb. 10 Hystereseschleifen von

a) $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2(\text{Si},\text{B})_{20}$ aus /19/

b) $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$

Angegeben ist die Meßtemperatur.

Untersuchungen an kristallinen in Sauerstoffatmosphäre aufgedampften Fe-Ni Filmen erbrachten eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Permeabilität /29/, die gekennzeichnet ist durch eine starke Abnahme bei einer scharf definierten "Blocking-Temperatur", während im Vakuum hergestellte Filme kein solches Verhalten zeigten. Die Autoren entwickelten dazu ein Modell, das die Dämpfung der Blochwandbewegung durch antiferromagnetische Fe-Ni Oxidteilchen beschreibt. Diese Teilchen besitzen für sich betrachtet eine Kristallanisotropie, deren Anisotropieenergie sich ausdrücken läßt durch:

$$(1.7) \quad E_K = K \cdot V \cdot \cos \varphi,$$

wobei K die Anisotropiekonstante, V das Volumen der Teilchen und φ den Winkel zwischen der Untergittermagnetisierung und der leichten Richtung darstellt. Die Teilchen sind durch Austauschwechselwirkung an ihrer Oberfläche an die umgebende Matrix gekoppelt. Die Wechselwirkungsenergie wird beschrieben durch

$$(1.8) \quad E_J = J \cdot s \cdot (1 - \cos \vartheta)$$

mit J = Austauschkonstante, s = Oberfläche der Partikel und ϑ = Winkel zwischen der Magnetisierung der umgebenden Matrix und der Untergittermagnetisierung an der Oberfläche der Partikel. Soll nun die Probe ummagnetisiert werden, so muß sich die Untergittermagnetisierung der antiferromagnetischen Fremdphase ebenfalls umkehren. Dies geschieht mit der Relaxationszeit

$$(1.9) \quad \tau = \tau_0 \exp(E_K + E_J) / kT,$$

wobei τ_0 in der Größenordnung 10^{-9} s liegt. Diese Relaxationszeit ist zu vergleichen mit der Meßzeit von 0.011 s im vorliegenden Fall. Ist $\tau \ll t_m$, so kann die Magnetisierung dem äußeren Feld leicht folgen. Für $\tau \gg t_m$

tritt eine starke Dämpfung der Blochwandbewegung ein, die zu einer raschen Abnahme der Permeabilität führt. Qualitativ läßt sich mit diesem Modell also die gemessene Temperaturabhängigkeit in Abb. 9a erklären. Für eine quantitative Analyse wären genauere Kenntnisse der Natur der Verunreinigungsphase und ihrer Verteilung sowie der relevanten Größen, wie Anisotropie und Austauschkopplung an der Oberfläche der Probe, Voraussetzungen, die für reale Proben kaum bekannt sind.

Bei den unter Labormaßstäben präparierten Metallgläsern findet sich keine derart drastische Verschlechterung der Hystereseeigenschaften, jedoch ist auch das Verhalten dieser Proben für einen gewöhnlichen Weichmagneten nicht zu erwarten. Nach den Ergebnissen der statistischen Potentialtheorie des Mikromagnetismus (Abschnitt 1.1) sollten die Permeabilität und die Koerzitivfeldstärke mit makroskopischen Größen wie Anisotropie, Magnetostraktion und spontaner Magnetisierung skalieren. Da diese Größen für $T \ll T_c$ alle ein Sättigungsverhalten zeigen, ist für die weichmagnetischen Eigenschaften ebenfalls nur eine schwache Temperaturabhängigkeit zu erwarten, die sich näherungsweise durch ein einfaches Potenzgesetz mit der Magnetisierung beschreiben läßt. In den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Systemen wurde jedoch in allen Fällen gerade bei tiefen Temperaturen die stärkste Temperaturabhängigkeit gefunden, wie an den Beispielen in den Abbildungen 11 bis 13 zu erkennen ist. Die Anomalie ist bei den verschiedenen Systemen unterschiedlich stark ausgeprägt. Für die Proben $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{80}\text{B}_{20}$ (Abb.11) nimmt die Permeabilität unterhalb 20 K nur um ca. 10 % ab.

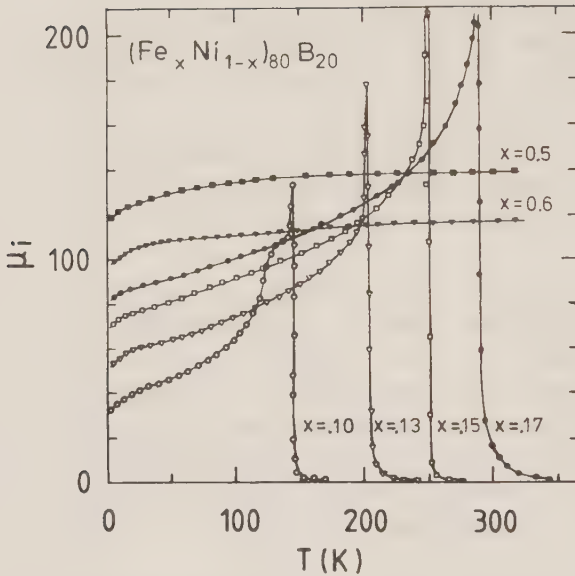


Abb. 11 Anfangspermeabilität als Funktion der Temperatur für einige Proben $(\text{Fe}_x \text{Ni}_{1-x})_{80} \text{B}_{20}$. Die Fe-Konzentration ist angegeben.

Im System $\text{Fe}_{80-x} \text{Mo}_x \text{B}_{20}$ setzt die Abnahme bereits etwas früher ein und ist auch deutlich stärker. μ_i nimmt hier unterhalb 60 K um etwa 30 % ab. Die Mo-Konzentration hat dabei auf die Temperaturabhängigkeit keinen Einfluß. Auch durch das Anlassen ändert sich der Kurvenverlauf nicht. Die Permeabilität ist nach dem Tempern um den Faktor 3 größer, was auf das Ausheilen von Spannungen zurückzuführen ist, die in den Systemen mit großer Magnetostriktion, die in der Größenordnung von $30 \cdot 10^{-6}$ liegt, effektive Haftzentren für Blochwände bilden.

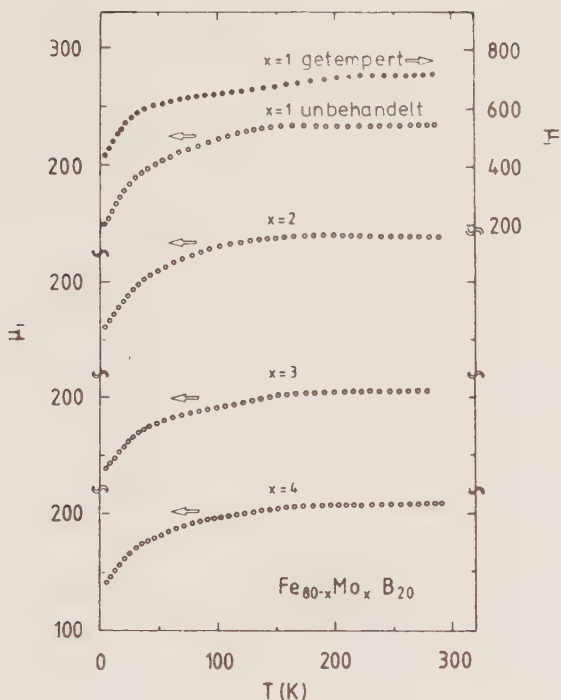


Abb. 12 Anfangspermeabilität als Funktion der Temperatur für einige Proben $\text{Fe}_{80-x}\text{Mo}_x\text{B}_{20}$. Die Mo-Konzentration ist angegeben.
 Offene Symbole: unbehandelt
 Ausgefüllte Symbole: nach dem Anlassen ($T_a=575$ K, $t_a=3$ h).

Bei den Proben $(\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07})_{75-x}\text{Mo}_x\text{B}_{25}$ ist die Magnetostriktion sehr klein, was zu sehr guten weichmagnetischen Eigenschaften führt. Das runde Maximum läßt sich mit einem Verschwinden der Magnetostriktion erklären, das dadurch hervorgerufen wird, daß sich zwei Beiträge zur Magnetostriktion, ein negativer "Ein-Ionen Term" und ein positiver "Zwei-Ionen Term", bei der Temperatur des Maximums gerade kompensieren. Das Maximum verschiebt sich mit steigendem Mo-Gehalt leicht zu höheren Temperaturen.

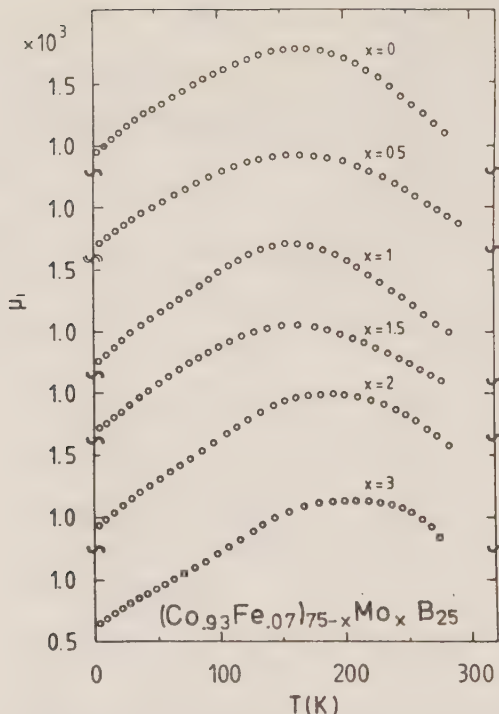


Abb. 13 Anfangspermeabilität als Funktion der Temperatur für einige Proben $(Co_{.93}Fe_{.07})_{75-x}Mo_xB_{25}$. Angegeben ist die Mo-Konzentration.

Die Anomalie ist bei diesen Proben auf den ersten Blick nicht zu erkennen, jedoch auch hier vorhanden, wie gleich erläutert werden soll.

Besonders deutlich wird das anomale Tieftemperaturverhalten, wenn man die Permeabilität doppelt logarithmisch gegen $M(T)/M(0)$ aufträgt. Wie aus der Abbildung 14 ersichtlich ist, erhält man ein einfaches Potenzgesetz $\mu_i \propto M^x$, das nach den Gleichungen (1.1) bis (1.4) zu erwarten wäre, nur bei höheren Temperaturen, d.h. kleiner Magnetisierung. Der Exponent liegt bei -1.5 für das FeNiB-System,

-0.5 für $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$ und ungefähr 0 für $\text{Fe}_{80-x}\text{Mo}_x\text{B}_{20}$. Aber für alle Proben findet man starke Abweichungen von diesem einfachen Potenzgesetz bei tiefen Temperaturen, wo die Magnetisierung bereits fast ihren Sättigungswert erreicht hat. Offenbar ändert sich hier die Blochwanddynamik in einer Weise, die in der statistischen Potentialtheorie keine Berücksichtigung findet.

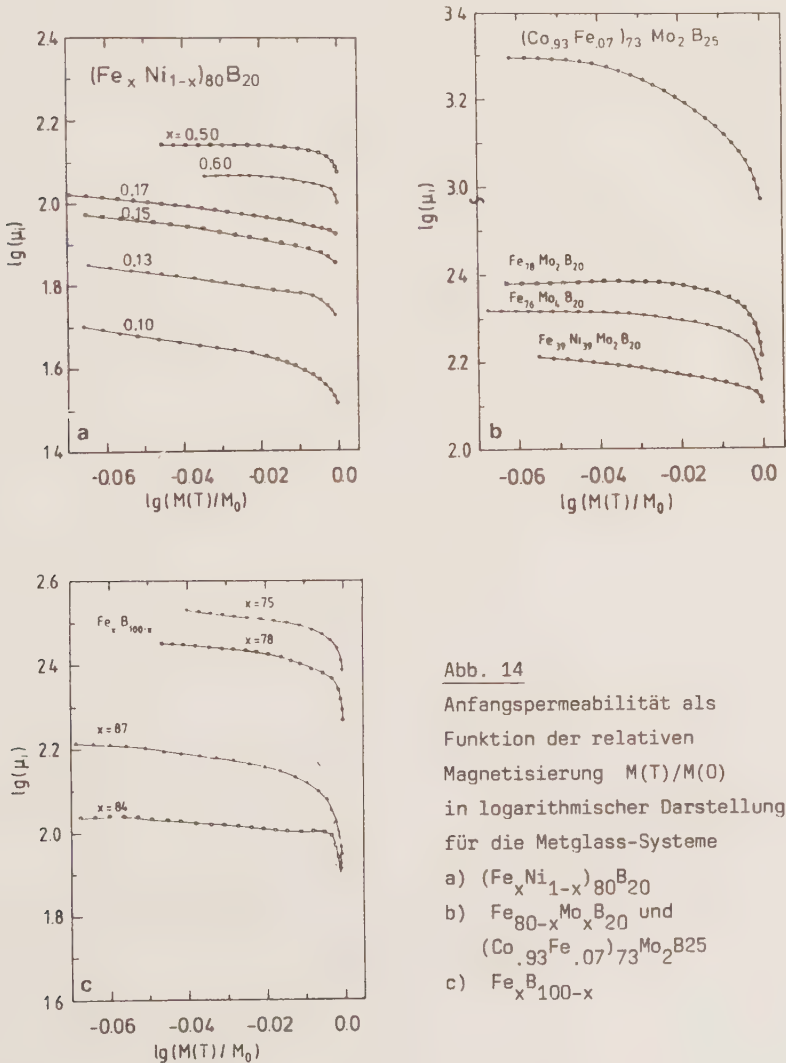


Abb. 14

Anfangspermeabilität als Funktion der relativen Magnetisierung $M(T)/M(0)$ in logarithmischer Darstellung für die Metglass-Systeme

- a) $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{80}\text{B}_{20}$
- b) $\text{Fe}_{80-x}\text{Mo}_x\text{B}_{20}$ und $(\text{Co}_{0.93}\text{Fe}_{0.07})_{73}\text{Mo}_2\text{B}_{25}$
- c) $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$

Der Kurvenverlauf $\mu_i(T)$ und $H_c(T)$ legt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um einen thermisch aktivierten Prozeß handelt. In der Tat läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität durch den empirischen Ansatz :

$$(1.10) \quad \mu_i(T) = \mu_0 + \mu_1 \exp(-E_a/kT)$$

recht gut beschreiben.

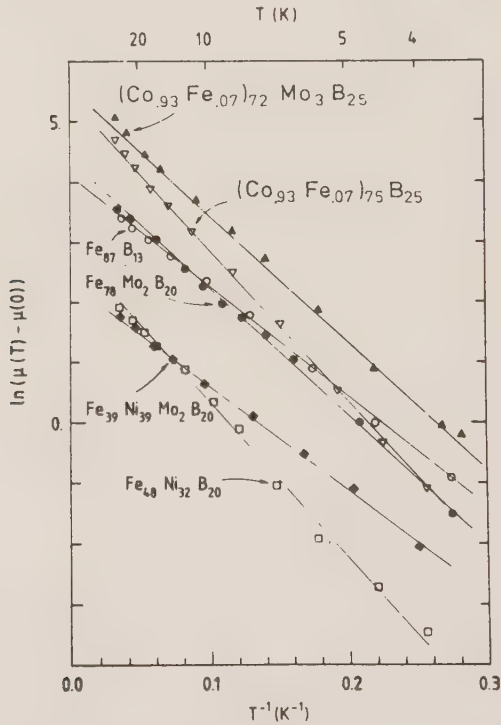


Abb. 15 Temperaturabhängigkeit der Permeabilität in halblogarithmischer Darstellung.
Untere Skala: reziproke Temperatur.
Obere Skala: Temperatur.

μ_0 stellt hier einen temperaturunabhängigen Beitrag dar und der zweite Term beschreibt die thermisch aktivierten Prozesse.

Ein entsprechender Ansatz gilt für die Koerzitivfeldstärke:

$$(1.11) \quad H_C(T) = H_{C0} - H_{C1} \exp(-E_0/kT)$$

Aus der Darstellung in Abb. 15 ergibt sich eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung 10 K. Bei stark anisotropen Ferromagneten ist bekannt, daß die Blochwandbewegung dort durch thermische Aktivierung unterstützt werden kann /30/,/31/. In sehr weichmagnetischen Materialien liegt jedoch die Blochwanddicke in der Größenordnung von 100 nm, sodaß die thermische Aktivierung der ganzen Wand nicht in Frage kommt. Es gibt jedoch Untersuchungen an kristallinen Weichmagneten, die durch direkte Messung der Blochwandgeschwindigkeit belegen, daß bei tiefen Temperaturen thermisch aktivierte Prozesse die Bewegung unterstützen können /32/,/33/. In Modellrechnungen /33/ wurde angenommen, daß die Wand in Richtung des Feldes nicht eben bleibt, sondern nur ein kleiner Teil der Wand sich thermisch aktiviert fortbewegt. Vermutlich ist ein ähnlicher Mechanismus in den metallischen Gläsern wirksam.

Es bleibt noch die Frage zu klären, welcher Art die Haftzentren sind, die zu einem Potentialgebirge und einer Blochwandstruktur führen, die thermisch aktivierte Prozesse mit einer Aktivierungsenergie von nur 10 K plausibel erscheinen läßt. Zunächst kommen hier kleine Fehlstellen in der amorphen Struktur in Frage. Möglicherweise erzeugen aber auch intrinsische Konzentrations- und Dichtefluktuationen sehr flache Minima, in denen eine Blochwand haften kann. Die damit verbundenen Fluktuationen der Magnetisierung könnte zu einer Blochwandstruktur führen, die das Fortschreiten einzelner Wandabschnitte möglich macht.

Interessant ist es in diesem Zusammenhang zu beobachten, wie sich die Anomalie im System $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ entwickelt, wenn man sich der kritischen Konzentration für den Ferromagnetismus nähert. Aus dem Phasendiagramm auf Seite 79 ergibt sich für die kritische Konzentration ein Wert von $x_c = 0.35$ für die unbehandelten Proben. Die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität und der Koerzitivfeldstärke der unbehandelten Proben ist in Abb. 16 und 17 dargestellt. Der qualitative Kurvenverlauf ist dem der übrigen Metgläser sehr ähnlich. Aber es gibt einen quantitativen Unterschied. Die Abnahme der Permeabilität und das Anwachsen der Koerzitivfeldstärke wird bei Annäherung an die kritische Konzentration deutlich stärker. Bei der Probe $(\text{Fe}_{0.70}\text{Cr}_{0.30})_{85}\text{B}_{15}$, die der kritischen Konzentration am nächsten liegt, wächst die Koerzitivfeldstärke unterhalb von 10 K um mehr als eine Größenordnung.

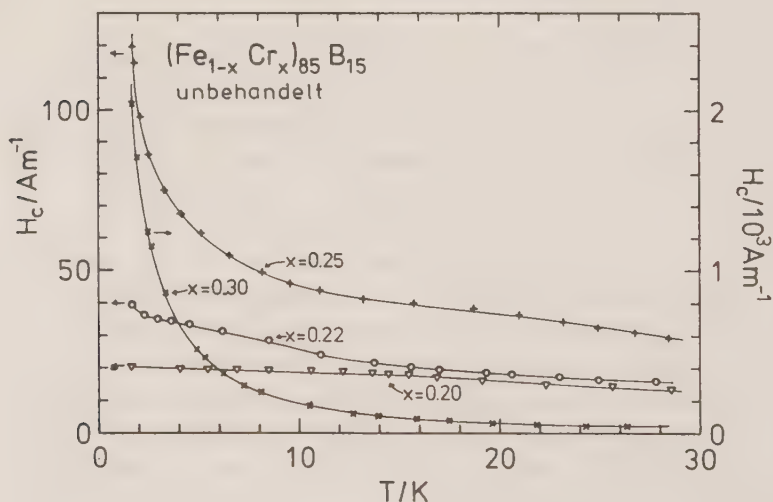


Abb. 16 Koerzitivfeldstärke als Funktion der Temperatur für $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ im unbehandelten Zustand. Die Cr-Konzentration ist angegeben.

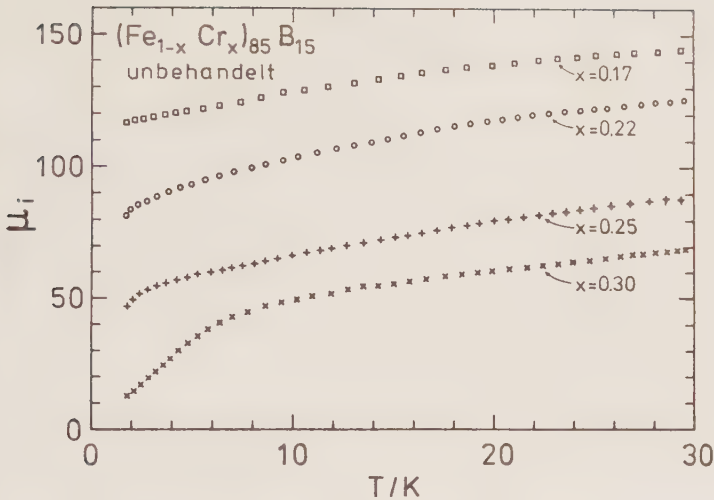


Abb. 17 Anfangspermeabilität der Proben $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ als Funktion der Temperatur im unbehandelten Zustand. Die Cr-Konzentration ist angegeben.

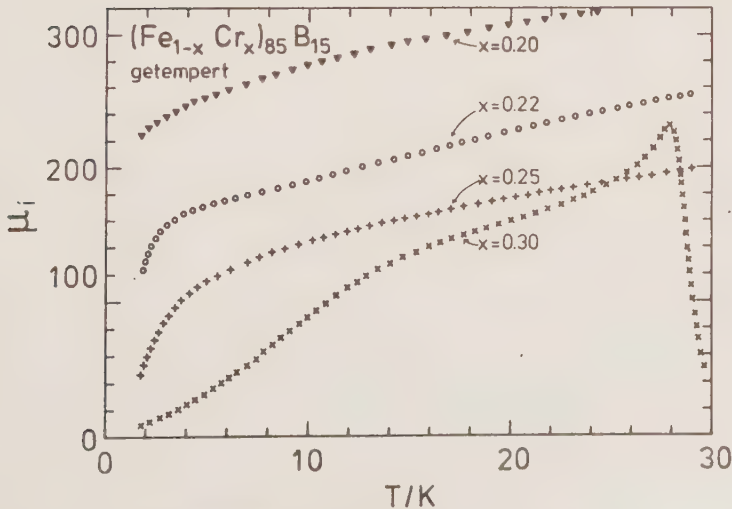


Abb. 18 Anfangspermeabilität der Proben $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ als Funktion der Temperatur nach dem Tempern ($T_a = 575\text{ K}$, $t_a = 5\text{ h}$). Die Cr-Konzentration ist angegeben.

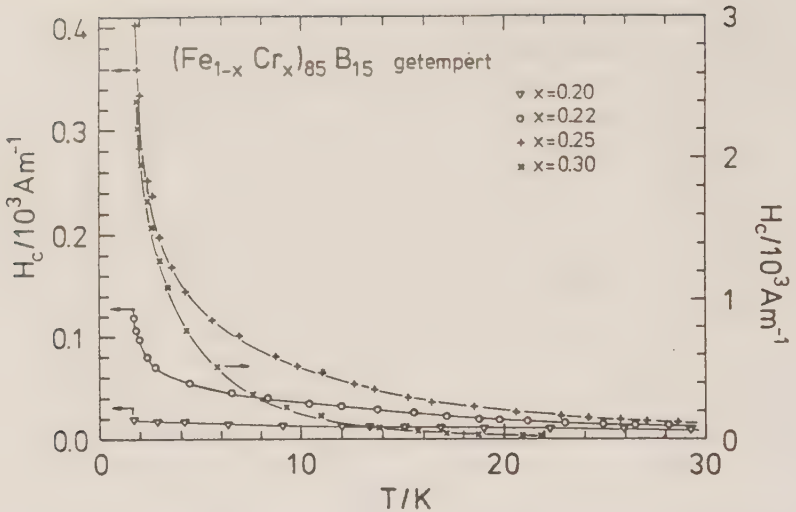


Abb. 19 Koerzitivfeldstärke als Funktion der Temperatur für $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ nach dem Tempern ($T_a = 575 \text{ K}$, $t_a = 5 \text{ h}$). Die Cr-Konzentration ist angegeben.

Bei den getemperten Proben sind die Kurven der Permeabilität und der Koerzitivfeldstärke als Funktion der Temperatur zu höheren Temperaturen verschoben.

Von vielen Autoren werden magnetische Anomalien in der Nähe der kritischen Konzentration mit dem Übergang des Systems in den sogenannten "Reentrance-Spinglas Zustand" interpretiert. Solch ein Phasenübergang wird in Spinglasmodellen mit unendlicher Reichweite der Wechselwirkung vorhergesagt /34/. In der Tat zeigen viele metallische Gläser nahe der kritischen Konzentration ein für Reentrance-Systeme typisches Verhalten. Dazu zählen beispielsweise das Einsetzen stark irreversiblen Verhaltens der Magnetisierung bei einer wohldefinierten Temperatur und das Auftauchen einer Spinkomponente senkrecht zur Feldrichtung in Mößbauer-messungen /35/. Dies wird oft mit dem Einfrieren der

transversalen Spinkomponente interpretiert, wie es im Rahmen von Molekularfeldrechnungen für klassische Vektorspins vorhergesagt wird /36/. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit lassen den Schluß auf einen Reentrance-Übergang nicht zu. Daß die Proben ferromagnetisch bleiben, wird anhand der remanenten Magnetisierung deutlich. Für die unbehandelten Proben folgt sie der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung mit einem für metallische Gläser typischen Remanenz/Sättigungsverhältnis von 0.3 bis 0.4. Daraus kann weiter geschlossen werden, daß sich die magnetische Domänenstruktur nur wenig mit der Temperatur ändert.

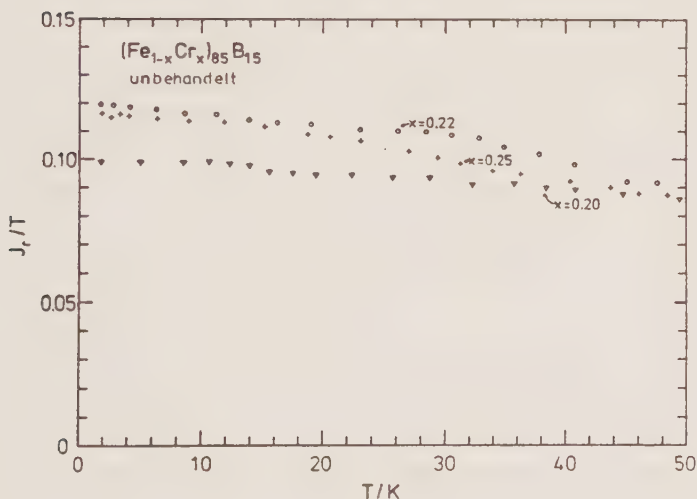


Abb. 20 Remanenz als Funktion der Temperatur für $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$ im unbehandelten Zustand. Die Cr-Konzentration ist angegeben.

Auch die Form der Hystereseschleife behält einen ferromagnetischen Charakter, mit einem steilen Anstieg der Magnetisierung im Bereich um H_c . Abb. 21 zeigt als Beispiel Hystereseschleifen von $(\text{Fe}_{.75}\text{Cr}_{.25})_{85}\text{B}_{15}$ bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1.8 K und 70 K. Auch bei 1.8 K ergibt sich noch eine maximale Steigung von $1/\mu_0 \cdot (dB/dH)_{\text{max}} = 1000$. Die starke Temperaturabhängigkeit der Permeabilität und Koerzitivfeldstärke beruht somit nur auf einer Änderung der Blochwanddynamik.

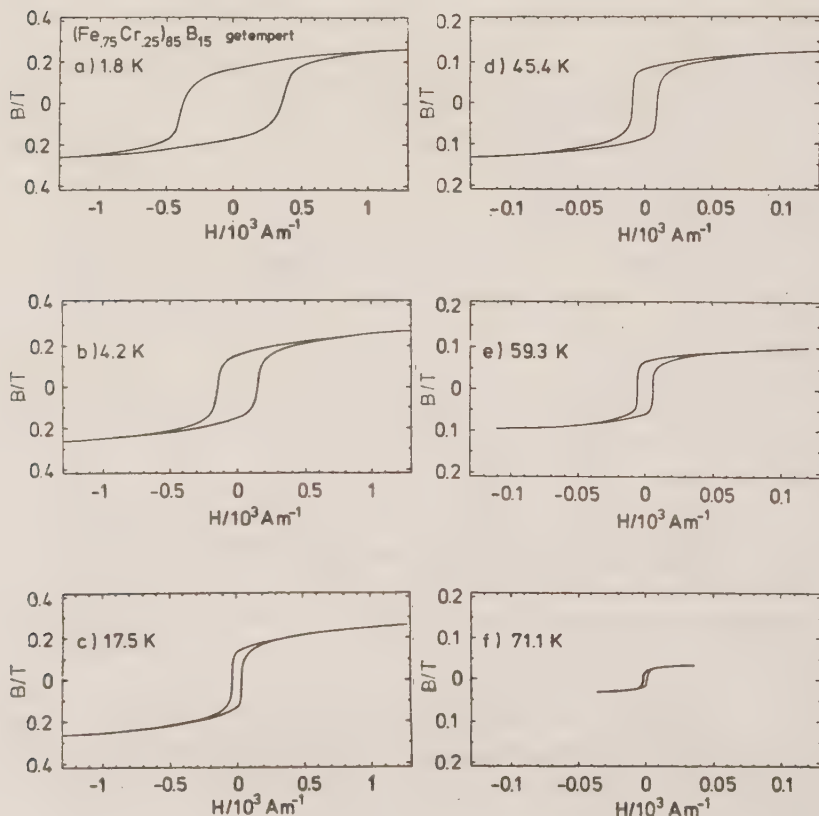


Abb. 21 Hystereseschleifen einer getemperten Probe

$(\text{Fe}_{.75}\text{Cr}_{.25})_{85}\text{B}_{15}$ bei verschiedenen Temperaturen:

a) 1.8 K, b) 4.2 K, c) 17.5 K, d) 45.5 K, e) 59.3 K, f) 71.1 K

Während die Remanenz der unbehandelten Proben unterhalb 20 K ein Sättigungsverhalten zeigt, steigt sie bei den getemperten Proben nahe der kritischen Konzentration noch weiter an. Dieser Effekt läßt sich ebenfalls mit der starken Dämpfung der Blochwandbewegung in Verbindung mit der zur Messung notwendigen Sweep-rate verstehen. Bei den zur technischen Sättigung notwendigen relativ großen Feldstärken werden auch Bereiche mit einer leichten Richtung senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtet. Bei höheren Temperaturen kehren diese Bereiche bei Rücknahme des Feldes spontan in die lokale leichte Richtung zurück. Die starke Dämpfung der Blochwandbewegung verzögert jedoch diesen Prozeß und führt zu einem scheinbaren Anstieg der Remanenz, der damit ein Ausdruck dafür ist, daß selbst die kleine Sweep-rate von 0.05 Hz in diesem Fall keine quasistatische Bedingung mehr darstellt. Zu sehr effektiven Haftzentren kann in einem magnetisch heterogenen Material in der Nähe der kritischen Konzentration eine koexistierende Spinglasphase führen, die möglicherweise für die gegenüber den gewöhnlichen Metgläsern stärkere Anomalie im System FeCrB verantwortlich ist.

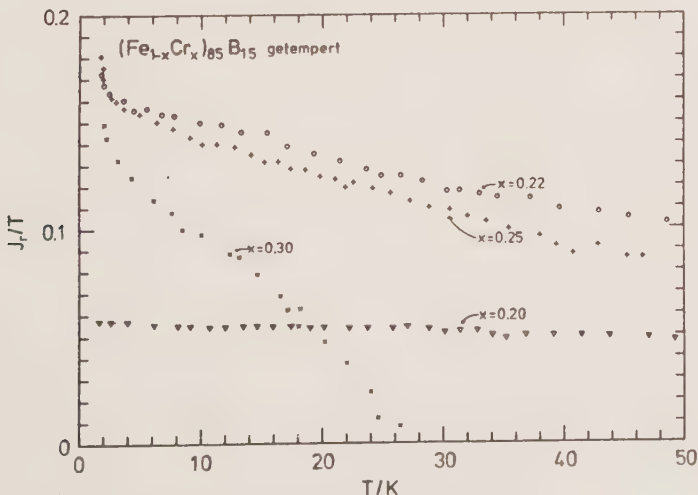


Abb. 22 Remanenz als Funktion der Temperatur für $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ nach dem Tempern ($T_a = 575 \text{ K}$, $t_a = 5 \text{ h}$). Die Cr-Konzentration ist angegeben.

1.4 Zusammenfassung von Kapitel 1

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Hysterese-Eigenschaften vier verschiedener Metglas-Systeme nach unterschiedlicher Vorbehandlung als Funktion der Temperatur untersucht. Als Ergebnis läßt sich festhalten, daß die Permeabilität und die Koerzitivfeldstärke im Bereich oberhalb ca. 80 K meist eine nur schwache Temperaturabhängigkeit zeigt und im Rahmen der statistischen Potentialtheorie des Mikromagnetismus verstanden werden kann.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit unter Laborbedingungen hergestellten Proben erstreckt sich diese schwache Temperaturabhängigkeit sogar bis hinunter zu etwa 20 K. Die in einer Arbeit /19/ beobachtete starke Verschlechterung der weichmagnetischen Eigenschaften unterhalb 80 K wird bei den hier untersuchten Proben nicht gefunden und ist vermutlich auf ein Blockieren der Blochwände durch kleine Verunreinigungen ferro- oder antiferromagnetischer Oxidteilchen zurückzuführen. Dies ist technisch von Interesse, falls kommerziell hergestellte Metgläser zu Abschirmzwecken bei tiefen Temperaturen benutzt werden sollen.

Stattdessen zeigen aber alle untersuchten Systeme eine zunehmende Temperaturabhängigkeit in μ_i und H_c unterhalb einer typischen Temperatur von 20 K. Der prinzipielle Verlauf ist unabhängig vom Behandlungszustand und variiert nur leicht bei verschiedenen Systemen. Die gemessene Temperaturabhängigkeit deutet hier auf einen Beitrag thermisch aktivierter Blochwandbewegungen hin, die für gewöhnlich in weichmagnetischen Materialien nicht erwartet werden. Die Ursache für dieses Verhalten können für metallische Gläser typische intrinsische Konzentrations- und Dichtefluktuationen sein. In magnetisch verdünnten Systemen ist die Tieftemperaturanomalie um so stärker ausgeprägt, je näher man an die kritische Konzentration herankommt. Es ergeben sich

aber aus den Hysterese-Eigenschaften keinerlei Hinweise auf einen Phasenübergang in einen Reentrance-Spinglas Zustand bei einer bestimmten Temperatur. Die sehr schwache Temperaturabhängigkeit der remanenten Magnetisierung und die Form der Hysterese zeigen, daß die Blochwanddynamik im gesamten Temperaturbereich die Magnetisierungsprozesse in kleinen Feldern bestimmt und die Proben somit prinzipiell ferromagnetisch bleiben. Das in Mößbaueruntersuchungen oft gefundene Verkanten der magnetischen Momente hat offensichtlich auf die Hysterese-Eigenschaften des Materials nur einen geringen Einfluß.

2. Magnetische Phasenübergänge im System $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$

2.1 Einleitung

Phasenübergänge bilden seit langem ein Gebiet intensiver Forschungsarbeit. Beim Übergang vom Para- zum Ferromagneten ist der Ordnungsparameter die spontane Magnetisierung. Das zu ihm konjugierte Feld ist in Form des angelegten Magnetfeldes experimentell gut kontrollierbar, was diesen Phasenübergang besonders interessant macht. Das wissenschaftliche Interesse an Phasenübergängen beruht darauf, daß es sich hier um einen kollektiven Prozeß handelt, bei dem Phänomene auftreten, die sonst nicht beobachtet werden. Bei einem kontinuierlichen Phasenübergang werden die Fluktuationen des Ordnungsparameters groß, wenn man sich dem kritischen Punkt nähert, wo die Korrelationslänge divergiert.

Dies führt theoretisch zu dem sehr interessanten Phänomen der Universalität /1/. Die universellen Größen hängen nicht von Details der Wechselwirkung ab, sondern sind bereits bestimmt durch die Dimensionalität des Systems und die Zahl der Freiheitsgrade des Ordnungsparameters. Solche universellen Größen sind z.B. die kritischen Exponenten und Amplitudenverhältnisse, die die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Meßgrößen am Phasenübergang beschreiben. Man führt hier üblicherweise als Maß für den Abstand zur kritischen Temperatur die "reduzierte Temperatur" t ein, die definiert ist durch $t := (T - T_C)/T_C$. Dann läßt sich für $t \rightarrow 0$ die Temperaturabhängigkeit der Meßgrößen als Potenz von t mit den sogenannten kritischen Exponenten schreiben. In Tabelle 1 auf Seite 44 sind einige Beispiele für kritische Exponenten mit den entsprechenden Werten der einzelnen Modelle angegeben.

Der erste Ansatz zur theoretischen Beschreibung von Phasenübergängen wurde 1937 von Landau gegeben /2/. Die Idee der Landau-Theorie besteht darin, in der Nähe des Phasenübergangs, wo der Ordnungsparameter Φ klein ist, die freie Energie nach dem Ordnungsparameter zu entwickeln.

$$(2.1) \quad F = \int dV [A (\nabla \Phi)^2 + r \Phi^2 + u \Phi^4]$$

$$r(T) = a(T - T_c) \quad a, A, u > 0$$

Es tauchen in dieser Entwicklung nur gerade Potenzen auf, da F nicht von der Richtung von Φ abhängen darf. Ferner enthält die Entwicklung nur Produkte der thermischen Erwartungswerte $\Phi^2 = \langle \Phi \rangle \langle \Phi \rangle$ und vernachlässigt damit die Fluktuationen des Ordnungsparameters. Daher ist die Landau-Theorie nur richtig, solange $\langle (\Phi - \langle \Phi \rangle)^2 \rangle \ll \langle \Phi \rangle^2$. Aus dem sogenannten Ginzburg-Kriterium ergibt sich, daß dies der Fall ist, wenn:

$$(2.2) \quad \frac{k_B T_c}{A^{d/2}} \cdot a |(T - T_c)|^{d/2-2} \ll 1$$

Diese Bedingung ist offenbar im Grenzfall $T \rightarrow T_c$ erfüllt für $d > 4$, aber für $d < 4$ stets verletzt. Es läßt sich zeigen /3/, daß für $d = 4$ die Landautheorie das kritische Verhalten bis auf logarithmische Korrekturen ebenfalls richtig beschreibt. Die Landautheorie ist ebenfalls gut für den Fall langreichweitiger Wechselwirkungen, die langsamer als r^{-d+s} mit $s \leq d/2$ abnehmen /4/. Bei kurzreichweitiger Wechselwirkung wird das kritische Verhalten vollständig durch die Dimensionalität d des Systems und die Spindimension n bestimmt. Kurzreichweitige Wechselwirkungen sind solche, die mit dem Abstand schneller als $r^{-d/2}$ abfallen. Dazwischen ($d/2 < s < 2$) hängt das Verhalten von s ab /5/. Bei kurzer Reichweite der Wechselwirkung gibt es eine kritische Dimension d_U , unterhalb der keine langreichweitige Ordnung mehr existiert. Dies ist z.B. für ein Heisenbergssystem ($n=3$) für $d \leq 2$ der Fall. Bei Isingsystemen ist die untere kritische Dimension $d_U = 1$. Dies hängt mit

niederenergetischen Anregungen zusammen, bei Ferromagneten sind das Spinwellen, die die Ordnung für $d \leq d_U$ für alle $T > 0$ zerstören. Hier wird die Landautheorie sogar qualitativ falsch, da sie einen Phasenübergang unabhängig von der Dimensionalität liefert.

2.2 Grundlagen der Renormierungsgruppentheorie

Für $d < 4$ ließ sich lange Zeit das kritische Verhalten nicht berechnen. Eine der wenigen Ausnahmen ist das 2d-Ising Modell, das von Onsager /6/ 1944 exakt gelöst wurde. Hier brachte die Einführung der Renormierungsgruppentheorie einen großen Fortschritt. Bevor die Grundzüge dieser Theorie kurz dargestellt werden, seien noch einige wichtige Grundlagen zusammengestellt. Tabelle 1 zeigt die Werte einiger kritischer Exponenten für verschiedene Modelle.

Tab.1

Kritische Exponenten:

Werte für verschiedene Modelle. Aus /5/.

Beziehung	$CH \sim t^{-\alpha}$	$M_s \sim t^{\beta}$	$\chi \sim t^{-\gamma}$	$H_i \sim M^{\delta}$	$\xi \sim t^{-\nu}$	$\chi \sim k^{-(2-\eta)}$
Exponent	α	β	γ	δ	ν	η
Landau-Theorie	0 ¹⁾	$\frac{1}{2}$	1	3	$\frac{1}{2}$	0
2d-Ising ³⁾	0 ²⁾	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{4}$	15	1	$\frac{1}{4}$
$n = 1$ 3d-Ising ⁴⁾	0,1100 $\pm 0,0024$	0,325 $\pm 0,001$	1,2402 $\pm 0,0009$	4,816 $\pm 0,015$	0,6300 $\pm 0,0008$	0,0315 $\pm 0,0025$
$n = 2$ 3d-XY ⁴⁾	-0,0079 $\pm 0,0030$	0,3454 $\pm 0,0015$	1,3160 $\pm 0,0012$	4,810 $\pm 0,021$	0,6693 $\pm 0,0010$	0,0335 $\pm 0,0025$
$n = 3$ 3d-Heisenberg ⁴⁾	-0,1162 $\pm 0,003$	0,3646 $\pm 0,0012$	1,3866 $\pm 0,0012$	4,803 $\pm 0,016$	0,7054 $\pm 0,0011$	0,0340 $\pm 0,0025$
$n = \infty$ 3d-Sphärisches Modell ⁵⁾	-1	$\frac{1}{2}$	2	5	1	0

1) Die spezifische Wärme macht bei T_c einen Sprung

2) Logarithmische Singularität

3) α Ref. /6/; ν, η Ref. /7/;

β Ref. /8/; γ Ref. /9/; δ Ref. /10/

4) Ref. /11/

5) Ref. /12/

Diese Exponenten sind nicht alle unabhängig voneinander, sondern durch Skalenbeziehungen verknüpft. Insgesamt gibt es nur zwei unabhängige Exponenten. Dies folgt aus der Skalenhypothese, die besagt, daß sich die Gibbs'sche freie Energie eines Systems bzw. ihr singulärer Teil nur um einen Faktor L ändert, wenn man das Feld H und die Temperatur t um den Faktor L^{y_h} bzw. L^{y_t} ändert:

$$(2.3) \quad G_s(L^{y_t} \cdot t, L^{y_h} \cdot H) = L^d G_s(t, H)$$

Diese von Widom 1965 /13/ postulierte Eigenschaft ist unter dem Namen "Homogenitäts-Postulat" bekannt und konnte von Wilson /14/ mit Hilfe der Renormierungsgruppentheorie bewiesen werden. Eine anschauliche Begründung lieferte bereits vor Einführung der RGT Kadanoff /15/ mit seinem Spinblock-Bild:

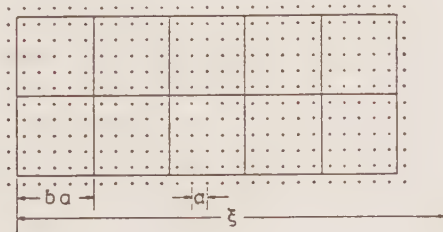


Abb. 1

Einteilung der Gitterpunkte eines quadratischen Gitters in quadratische Zellen nach /15/.

In der Nähe der kritischen Temperatur sollte es wegen der großen Korrelationslänge im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ möglich sein, das Verhalten des Systems von Elementarspins richtig zu beschreiben, wenn man b^d Spins zu einem Block zusammenfaßt. Diesem Block sei ein Gesamtspin, sog. Blockspin, zugeordnet, der z.B. für Isingsysteme nur die Werte $+1$ oder -1 annehmen kann. Um das System richtig zu

beschreiben, müssen nun die Temperatur, als Maß für die Wechselwirkung, und das Magnetfeld entsprechend skaliert werden:

$$(2.4) \quad t' = b^{y_t} * t \quad H' = b^{y_h} * H$$

Für die Gibbs'sche freie Energie pro Block muß gelten:

$$(2.5) \quad G_s(t', H') = b^d G_s(t, H),$$

wobei die gestrichenen Variablen die Blockvariablen bezeichnen. Daraus erhält man durch Einsetzen sofort die Skalenhypothese. Aus den Exponenten y_h und y_t lassen sich nun alle anderen Exponenten berechnen. Beispielsweise ergibt sich der Exponent der spezifischen Wärme zu:

$$(2.6) \quad \alpha = 2 - d/y_t,$$

für die anderen Exponenten erhält man:

$$(2.7) \quad \beta = (d - y_h) / y_t$$

$$(2.8) \quad \gamma = \gamma' = -(d - 2y_h) / y_t$$

$$(2.9) \quad \delta = y_h / (d - y_h)$$

$$(2.10) \quad \nu = \nu' = 1/y_t$$

Aus dem Homogenitätspostulat läßt sich eine sehr allgemeine Beziehung zwischen den Variablen M , H und T gewinnen:

$$(2.11) \quad M / |t|^\beta \stackrel{!}{=} f_{\pm}(H / |t|^{\beta\delta})$$

Trägt man also $M / |t|^\beta$ gegen $H / |t|^{\beta\delta}$ auf, so liegen alle Punkte $M(H, T)$ auf zwei Ästen der sogenannten universellen Funktion. Der eine Ast enthält die Punkte für $T > T_c$, der andere die für $T < T_c$. Dieses "Skalieren" ist eine notwendige Bedingung, wenn die Messungen einen wirklichen Phasenübergang beschreiben.

Wegen ihrer Bedeutung für die Theorie der Phasenübergänge sollen nun kurz die Grundzüge der RGT erläutert werden. Gemeinsam ist allen Renormierungsverfahren, daß kurzwellige Phänomene eliminiert werden. Die Idee der Renormierungstheorie entspricht dem Kadanoff-Bild. Man führt eine Längenänderung in dem System durch und renormiert den Hamiltonoperator durch eine Transformation R_b , die hochgradig nichtlinear ist:

$$(2.12) \quad R_b H = H' ; \quad R_b (H_1 + H_2) \neq R_b H_1 + R_b H_2 .$$

Mit dem Postulat $R_b R_{b'} = R_{b \cdot b'}$ bilden diese Transformationsoperatoren eine Halbgruppe. Es existiert keine inverse Transformation zu R_b . Nun sucht man sich Fixpunkte dieser Transformation, sodaß:

$$(2.13) \quad R_b H^* = H^*$$

Es gebe ein vollständiges System von Eigenoperatoren zu R_b , nach denen sich H um den Fixpunkt entwickeln läßt.

$$(2.14) \quad R_b Q_i = \lambda_i Q_i \quad H = H^* + \sum_i h_i Q_i$$

Man linearisiert R_b :

$$(2.15) \quad R_b \cdot R_{b'} Q_i = \lambda_i(b) \lambda_i(b') Q_i = \lambda_i(b \cdot b') Q_i$$

Diese Bedingung ist nur erfüllbar, wenn $\lambda_i = b^{y_i}$. Falls $y_i < 0$, dann ist der Operator irrelevant; für $y_i = 0$ nennt man den Operator marginal. Für das kritische Verhalten sind nur relevante Operatoren mit $y_i > 0$ wichtig. Die zugehörigen Felder h_i werden entsprechend irrelevante, marginale bzw. relevante Skalierungsfelder genannt. Die relevanten Skalierungsfelder haben am kritischen Punkt den Wert 0, da man sich sonst bei wiederholter Renormierung vom kritischen Punkt entfernen würde. Sie definieren die kritische Fläche, auf der man sich dem Fixpunkt nähert. Punkte, die nicht auf

der kritischen Fläche liegen, können sich zwar auch zunächst entlang sogenannter Flußlinien im Parameterraum dem Fixpunkt nähern, bewegen sich aber schließlich wieder von ihm fort (Abb.2). Man unterscheidet Orts- und Impulsraumrenormierung. Die Ortsraumrenormierung gestattet auch die Berechnung lokaler Größen wie die kritische Temperatur. Wichtig für die Berechnung kritischer Exponenten ist die sogenannte ϵ -Entwicklung, die darauf basiert, daß man die Rechnungen für $d = 4 - \epsilon$ ausführt und nach ϵ entwickelt.

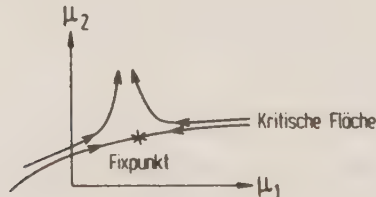


Abb. 2

Typische Flußlinien in der Nähe
eines Fixpunktes. Aus /5/.

2.3 Theorie der Phasenübergänge verdünnter magnetischer Systeme

Nachdem für viele homogene geordnete Magnete bereits geeignete Modellsysteme existierten, stellte sich die Frage, ob das kritische Verhalten durch strukturelle Unordnung beeinflusst wird. Verschiedene theoretische Ansätze lieferten hier teilweise unterschiedliche Ergebnisse. Eine gute Übersicht über die Entwicklung der Theorie verdünnter Magnete findet sich in einem Artikel von Stinchcomb /16/. Daher soll hier nur eine verkürzte Zusammenfassung der Ergebnisse gebracht werden.

Die Theorie der ungeordneten Ferromagnete begann zunächst ebenfalls mit Molekularfeldansätzen /17/ mit dem Ziel, das Phasendiagramm eines verdünnten Magneten und die Magnetisierung zu berechnen. Die Ergebnisse sind nur im Fall sehr kleiner Unordnung zufriedenstellend, da in dieser Theorie keine Perkolationseffekte auftauchen, die für verdünnte Magnete mit eingefrorener Unordnung eine wichtige Rolle spielen. Die Unordnung kann in den hier interessierenden Fällen als eingefroren betrachtet werden, da die thermischen Energien zu klein sind, um Diffusion zu ermöglichen. Perkolation ist ein rein geometrischer Effekt, der entsteht, wenn in einem Spingitter die Zahl der Bindungen (bond-disorder) oder die Zahl der magnetischen Gitterplätze (site-disorder) durch Verdünnung abnimmt. Dies führt zu einer kritischen Konzentration x_p , unterhalb der keine langreichweitige Ordnung mehr möglich ist. Die kritische Konzentration hängt dabei ab von der Art der Verdünnung (bond- oder site-disorder), der Reichweite der Wechselwirkung, der Koordinationszahl und der Dimension des Gitters. Je höher die Koordinationszahl und je größer die Reichweite der Wechselwirkung, desto kleiner ist x_p . Für ein fcc-Gitter mit nächster Nachbar-Wechselwirkung erhält man $x_p = 0.195$, für zweitnächste Nachbar-Wechselwirkung gilt

$x_p = 0.136$. Eine grobe Abschätzung für die kritische Konzentration bei site-disorder liefert $x_p = 2/z$ (z = Koordinationszahl).

In der Nähe der Perkulationsgrenze lassen sich die magnetisch interessanten Größen ebenfalls durch Potenzgesetze beschreiben:

$$(2.16) \quad \begin{aligned} M &\propto (x - x_p)^{\beta_p} & ; \quad x > x_p \\ \chi &\propto (x - x_p)^{\gamma_p} \\ \xi &\propto (x - x_p)^{\nu_p} \end{aligned}$$

Die Exponenten hängen dabei nicht von der Art der Unordnung ab /16/, sondern sind ebenfalls durch Dimensionalität und Zahl der Freiheitsgrade des Ordnungsparameters festgelegt. Abb. 3 zeigt das magnetische Phasendiagramm für einen Ising- und einen Heisenberg-Ferromagneten nach Modellrechnungen aus /18/.

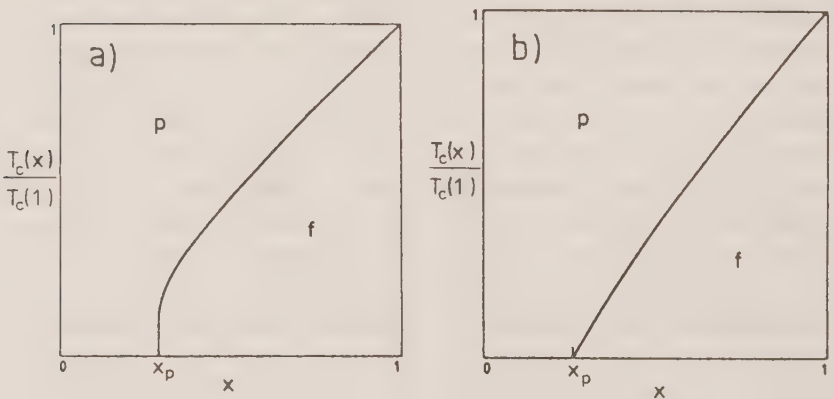


Abb. 3

Schematisches Phasendiagramm verdünnter Ferromagnete nach /18/.

a) Ising-System

b) Heisenberg-System

Die kritische Konzentration ist in beiden Fällen dieselbe. Unterschiedlich ist nur die Art, wie T_c bei der kritischen Konzentration verschwindet. Für $n = 1$ (Ising) ergibt sich:

$$(2.17) \quad \exp[-2J/(k_B T_c(x))] \propto (x - x_p)^{1/\Phi_I}$$

mit der Austauschkonstanten J . Für $n = 3$ (Heisenberg) gilt:

$$(2.18) \quad T_c(x) \propto (x - x_p)^{1/\Phi_H}$$

mit Φ_{IH} = Crossoverexponent für Ising / Heisenberg-System. Das magnetische Phasendiagramm läßt sich mit Hilfe von Hochtemperaturentwicklungen und Entwicklungen nach der Konzentration recht gut beschreiben /19/, /20/. Diese Verfahren versagen allerdings bei der Berechnung der kritischen Exponenten /21/. Grundsätzlich muß man zwar zwischen topologischer und chemischer Unordnung unterscheiden, aber das kritische Verhalten sollte aus Universalitätsgründen nicht von der Art der Unordnung abhängen. Für den Grenzfall kleiner Verdünnung konnten Harris /22/ und Krey /23/ zeigen, daß sich das kritische Verhalten nicht ändert, wenn der Exponent der spezifischen Wärme $\alpha < 0$ ist. Das sogenannte Harris-Kriterium trifft z.B. auf das 3d Heisenberg-Modell zu.

Die Berechnung größerer Unordnung wurde erst mit der Einführung der RGT möglich. Die ersten Arbeiten /24/, /25/ ergaben eine recht gute Bestätigung des Harriskriteriums. Der kritische Exponent der Suszeptibilität war mit einem Wert von $\gamma = 1.16$ nur wenig kleiner als der des reinen Systems. Substitutionelle Unordnung wird in diesen Arbeiten durch die Einführung von Besetzungszahlen K_i beschrieben, die die Werte 1 oder 0 annehmen, je nachdem, ob ein Gitterplatz mit einem magnetischen Atom besetzt ist oder nicht:

$$(2.19) \quad \mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} K_i S_i K_j S_j - h^z \sum_i K_i S_i^z$$

h^z = Feld in z-Richtung

Die K_i werden durch eine Verteilungsfunktion $P(K_i)$ festgelegt:

$$(2.20) \quad P(K_i) = \pi(1-x)\delta_{K_i} + x \delta_{(K_i-1)}; \quad \langle K_i \rangle = x$$

Computersimulationen, die in der modernen Physik eine immer größere Rolle spielen, konnten ebenfalls das Harris-Kriterium auch für größere Unordnung bestätigen /26/. Da die Rechenmodelle oft sehr klein sind, werden finite-size-scaling Korrekturen notwendig.

Zu völlig anderen Ergebnissen führte ein anderer Ansatz von Sobotta und Wagner /27/, /28/. Statt mit einer festen K-Verteilung zu rechnen, werden die Besetzungszahlen K_i und die S_i zunächst wie äquivalente Freiheitsgrade behandelt. Der Hamiltonoperator nimmt folgende Form an:

$$(2.21) \quad \begin{aligned} H(K, \vec{S}) = & - \sum_{i,j} J_{ij} K_i \vec{S}_i \cdot K_j \vec{S}_j + h^z \sum_i K_i S_i^z \\ & + \beta^{-1} \sum_{[i_1 \dots i_n]} \lambda_{i_1 \dots i_n} K_{i_1 \dots i_n} \end{aligned}$$

Um die Eingefrorenheit des Systems zu gewährleisten, werden die verallgemeinerten Potentiale λ_i so gewählt, daß die thermischen Mittelwerte den Momenten der festen K-Verteilung entsprechen:

$$\langle K_i \rangle = \overline{K_i} = x; \quad \langle K_i \dots K_j \rangle = \overline{K_i \dots K_j}$$

Die Impulsraum-Renormierung des fouriertransformierten Hamiltonoperators

$$(2.22) \quad \begin{aligned} H = & gk_0 - \frac{B}{2} \int_{\vec{q}} k_{\vec{q}} k_{-\vec{q}} - \frac{1}{2} \int_{\vec{q}} \vec{S}_{\vec{q}} \vec{S}_{-\vec{q}} (r + q^2) \\ & - u \int_{\vec{q}_1} \int_{\vec{q}_2} \int_{\vec{q}_3} \vec{S}_{\vec{q}_1} \vec{S}_{\vec{q}_2} \vec{S}_{\vec{q}_3} \vec{S}_{-(\vec{q}_1+\vec{q}_2+\vec{q}_3)} \\ & + R \int_{\vec{q}_1} \int_{\vec{q}_2} k_{\vec{q}_1} \vec{S}_{\vec{q}_1} \vec{S}_{-\vec{q}_1-\vec{q}_2} + H S_0^z + h \int_{\vec{q}} k_{\vec{q}} S_{\vec{q}}^z \end{aligned}$$

mit g , B = chemische Potentiale; r = lineare Funktion von t und R = Maß für die Kopplung des Spinfeldes an die K_i

ergibt das in Abb. 4 gezeigte Fließdiagramm. Es existieren vier Fixpunkte, die paarweise, I+III und II+IV, dieselben Exponenten besitzen. Systeme, deren Konzentration unterhalb der kritischen Konzentration liegt, entfernen sich bei der Renormierung vom Fixpunkt. Dies entspricht dem Bereich $u-x/2 < 0$ in dem Diagramm ($x = R^2/B$). Für $u \geq x/2$ laufen die Flußlinien zunächst auf den Fixpunkt III zu, entfernen sich aber im asymptotischen Bereich wieder von ihm. Für Fixpunkt III erhielt Sobotta /29/ aus einer ϵ -Entwicklung Fisher-renormierte trikritische Exponenten, die den Werten des 3d sphärischen Modells entsprechen /12/. Das sphärische Modell ist äquivalent zu einem System mit unendlicher Zahl von Freiheitsgraden des Ordnungsparameters bei isotroper Wechselwirkung /30/.

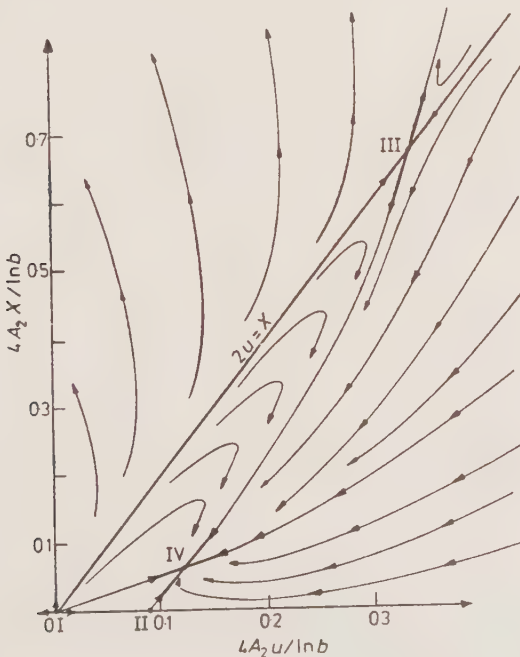


Abb. 4

Fließdiagramm für verdünnte 3d-Heisenberg-Systeme aus /31/.
 $u = S^4$ Kopplungsparameter; $X = R^2/B$; B = chemisches Potential
 R = Maß für die Kopplung des Spinfeldes an die Besetzungszahlen.

Das asymptotisch kritische Verhalten wird durch den Fixpunkt IV beschrieben, der die Exponenten des reinen Systems besitzt. Da der experimentell zugängliche Bereich etwa zwischen $.1 \geq t \geq .001$ liegt, kann der Fixpunkt III jedoch das gemessene Verhalten in diesem Bereich beeinflussen. Sobotta und Wagner sagten voraus, daß dieser Einfluß erst bei größerer Unordnung merklich sein sollte und dann zu konzentrationsabhängigen effektiven Exponenten führt /31/. Zur genaueren Analyse sind Crossover-Rechnungen erforderlich, wie sie von Heuer durchgeführt wurden /32/. Es wurden in dieser Arbeit nicht nur die Exponenten, sondern die vollständige Zustandsfunktion berechnet, wie sie in Abb. 5 dargestellt ist.

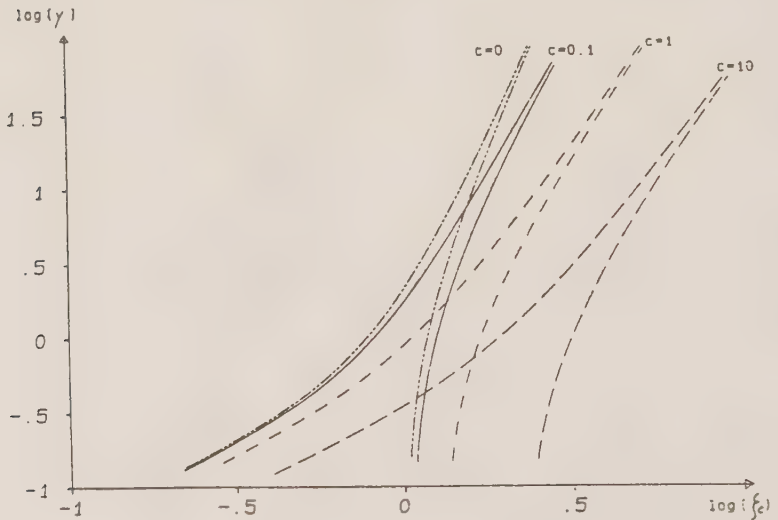


Abb. 5

Universelle Zustandsfunktion $y=g_{\pm}(\zeta_c, c_c)$ verdünnter Systeme für verschiedenen Grade der Unordnung nach /32/.

$$y = h/m^{\delta}; \quad \zeta_c = m (\pm q_{1c})^{-\theta_c}$$

q_c, c_c : nichtlineare Skalierungsfelder

c_c verschwindet für reine Systeme und wächst mit zunehmender Unordnung.

q_{1c} entspricht asymptotisch der reduzierten Temperatur.

Einem Experiment entspricht ein Schnitt durch die Hyperfläche, die von dieser Zustandsfunktion aufgespannt wird. Als Ergebnis erhält man zwei Äste, je einen für $T > T_c$ und $T < T_c$, auf denen alle Punkte $M(H,T)$ zu liegen kommen. Eigentlich ist zur Beschreibung des kritischen Verhaltens eine Darstellung der Meßergebnisse durch einfache Potenzgesetze nicht mehr ausreichend, sondern die Daten müßten an die universelle Funktion angepaßt werden, die den Crossover beschreibt. Man kann aber bei einer festen Konzentration effektive Exponenten definieren, die dann natürlich temperaturabhängig sind. Solche effektiven Exponenten wurden ebenfalls von Heuer berechnet und zeigen für ein verdünntes Heisenberg-System den in den Bildern 6 und 7 dargestellten Verlauf. Die Temperaturabhängigkeit von γ_{eff} weist ein Maximum auf, dessen Breite und Höhe mit zunehmender Unordnung anwächst.

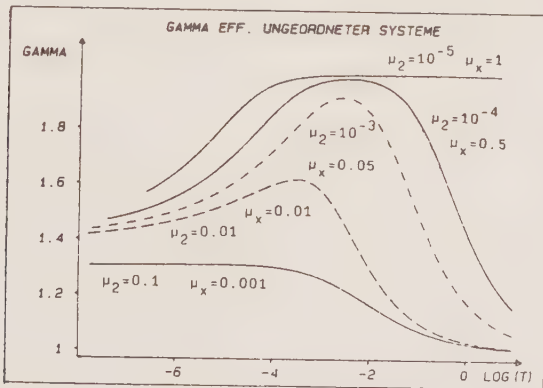


Abb. 6

γ_{eff} für ungeordnete Systeme nach /32/.

$\mu_x \propto X$, $\mu_2 \propto U$. Für reine Systeme ist $X = 0$.

μ_x nimmt zu, μ_2 nimmt ab mit der Verdünnung.

Die Unordnung nimmt also in diesem Bild vom schwach verdünnten System (untere Kurve) bis nahe zum stark verdünnten Grenzfall (obere Kurve) zu.

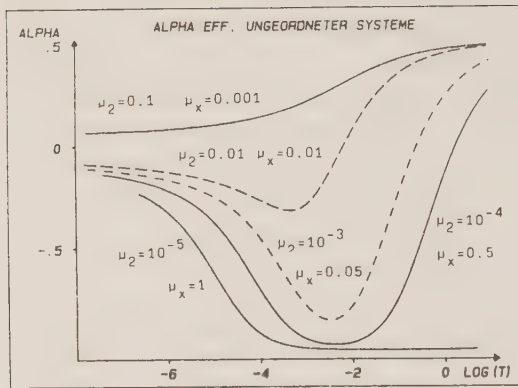


Abb. 7

α_{eff} für ungeordnete Systeme nach /32/.

$\mu_x \propto X$, $\mu_2 \propto u$. Für reine Systeme ist $X = 0$.

μ_x nimmt zu, μ_2 nimmt ab mit der Verdünnung.

Die Unordnung nimmt also in diesem Bild vom schwach verdünnten System (obere Kurve) bis nahe zum stark verdünnten Grenzfall (untere Kurve) zu.

Den umgekehrten Verlauf zeigt α_{eff} , das ein mit zunehmender Verdünnung breiter werdendes und tieferes Minimum annimmt. Ist der Verlauf dieser Kurven im experimentell zugänglichen Bereich flach, so läßt sich das kritische Verhalten näherungsweise weiterhin durch Potenzgesetze mit über einen gewissen Temperaturbereich gemittelten effektiven Exponenten beschreiben. In diesem Fall wäre nach der Theorie zu erwarten, daß die Exponenten ausgehend vom reinen System mit $\alpha = -0.1$, $\beta = 0.36$, $\gamma = 1.39$, $\delta = 4.8$ mit zunehmender Verdünnung anwachsen und sehr nahe bei der kritischen Konzentration die Werte $\alpha = -1$, $\beta = 0.5$, $\gamma = 2.0$, $\delta = 5.0$ annehmen.

2.4 Experimentelle Ergebnisse von einfachen Modell-Systemen

Die Theorie von Sobotta und Wagner fand eine gute Bestätigung in den Mischsystemen EuSrS /33/ und EuSrSse /34/. In Ref. /34/ wurde das kritische Verhalten mit verschiedenen Meßmethoden, wie Spezifischer Wärme und magnetischen Messungen in großen und kleinen Feldern, ausführlich untersucht. Alle drei Verfahren liefern konsistente Ergebnisse, d.h. dieselben Übergangstemperaturen und kritischen Exponenten. Mit abnehmender Eu -Konzentration ändern sich die Werte in Richtung auf den neuen Fixpunkt mit sphärischen Exponenten. In diesem System sind die Voraussetzungen für die Mischbarkeit recht gut erfüllt, da sowohl EuS als auch SrS in NaCl -Struktur mit wenig unterschiedlicher Gitterkonstante kristallisieren. Die relativ hohe Schmelztemperatur sorgt für eine gute Durchmischung der Komponenten. Es gibt zwar Anzeichen dafür, daß im Grundzustand EuSrS kein ideales Mischsystem bildet /35/, jedoch zeigen die Ergebnisse der oben genannten Arbeiten, daß die untersuchten Proben magnetisch homogen sind. Das System besitzt ferner eine verschwindende Kristallanisotropie und kann somit als Modellsystem eines verdünnten Heisenbergmagneten betrachtet werden.

Führt man eine metallische Komponente ein, so zeigen Arbeiten an EuLaS /36/, daß das System nur noch in einem engen Konzentrationsbereich nahe der kritischen Konzentration einen scharfen Phasenübergang zeigt. Die Curie-Temperatur steigt aufgrund der zusätzlichen RKKY-Wechselwirkung bereits bei geringen La -Konzentrationen stark an und ist nahezu konstant bis zur kritischen Konzentration. Es wurde nur noch bei der Probe $x=0.65$ eine wohldefinierte Ordnungstemperatur gefunden. Im Bereich $x > 0.65$ entwickelt sich der Ferromagnetismus inhomogen. Die Ursache dafür liegt in der teilweisen Lokalisierung der vom La ins Leitungsband transferierten Elektronen bei Beginn der magnetischen Ordnung. Es bilden sich daher magnetische Cluster, die mit

fallender Temperatur wachsen, wobei die Elektronen wieder delokalisiert werden, bis die gesamte Probe ferromagnetisch ordnet. Auch bei der Probe, die noch einen scharfen Phasenübergang zeigt, findet man stark gekrümmte Arrott-Plots und Abweichungen vom Skalenverhalten bei kleinen Magnetfeldern.

Kristalline metallische Mischsysteme mit Übergangsmetallen als der magnetischen Komponente weisen ebenfalls oft erhöhte Werte der kritischen Exponenten auf, wenn man sich der kritischen Konzentration nähert. Tab.2 faßt die Ergebnisse für die Systeme $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ /37/, $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ /33/ und $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ /34/ zusammen.

Tabelle 2: Ordnungstemperaturen und Kritische Exponenten
verdünnter kristalliner Ferromagnete

Klammern bezeichnen die Unsicherheit in der letzten angegebenen Stelle

Zusammensetzung	T_c/K	β	γ	δ	Ref.
$\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$	250 (1)	0.44 (1)	1.82 (1)	5.15 (3)	/37/
$\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}$	154 (1)	0.47 (3)	2.03 (4)	5.32 (3)	"
$\text{Fe}_{0.20}\text{Cr}_{0.80}$	64 (2)	0.52 (1)	2.12 (1)	5.11 (3)	"
EuS	16.55 (10)	0.33 (3)	1.20 (3)	4.6 (2)	/33/
$\text{Eu}_{.89}\text{Sr}_{.11}\text{S}$	13.40	0.46 (3)	1.43	4.1 (2)	"
$\text{Eu}_{.87}\text{Sr}_{.13}\text{S}$	12.80	0.50 (3)	1.56 (3)	4.1 (2)	"
$\text{Eu}_{.60}\text{Sr}_{.40}\text{S}$	8.50	0.67	2.56 (4)	4.8 (3)	"
$\text{EuS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	9.67 (2)	0.33 (2)	1.38 (5)	4.8 (2)	/34/
$\text{Eu}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	7.40 (2)	0.37 (2)	1.57 (5)	5.0 (3)	"
$\text{Eu}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	5.88 (2)	0.44 (2)	1.84 (5)	5.0 (3)	"

In der Tendenz stimmt das beobachtete Verhalten dieser drei Systeme überein. In metallischen Systemen hat man jedoch oft das Problem der Mehrphasigkeit und Clusterbildung. Zudem sind die magnetischen Eigenschaften metallischer Legierungen äußerst präparationsabhängig. Unterschiedliche thermische Behandlung hat zum Beispiel bei FeAu einen unterschiedlichen Clustergrad zur Folge /38/. Der größte Clustergrad wird bei relativ niedrigen Anlaßtemperaturen erreicht. Diese Proben zeigen die höchste Ordnungstemperatur. Existiert während der thermischen Behandlung ein Temperaturgradient in der Probe, führt das zu makroskopischen Inhomogenitäten und einem verschmierten Phasenübergang. Soweit jedoch nur die Nahordnung betroffen ist oder die Cluster sich nur über einige Atomabstände erstrecken, bleibt die Ordnungstemperatur wohldefiniert, da die divergierende Korrelationslänge über kleine Inhomogenitäten gut mittelt.

Außer chemischen Inhomogenitäten können auch Verspannungen in den Metallen zu magnetischer Heterogenität führen. Hier sind in polykristallinem Material besonders die Effekte an Korngrenzen wichtig, wie das Beispiel unterschiedlich behandelte polykristalliner und einkristalliner Ni-Proben zeigt (Abb.8) /39/.

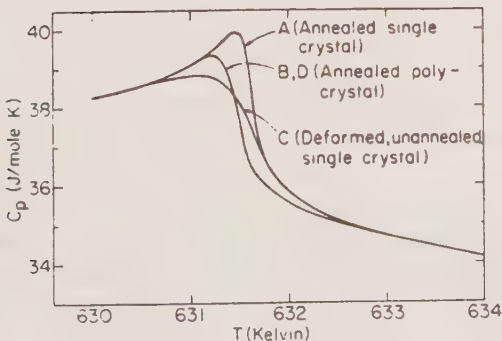


Abb. 8

Anomalie der spezifischen Wärme am Phasenübergang von Ni nach /39/

- a) einkristallin getemoert
- b) polykristallin getemoert
- c) einkristallin verformt
- d) polykristallin verformt und getempert

2.5 Spezielle Problematik dieser Arbeit

Um die metallurgischen Schwierigkeiten zu umgehen, scheinen metallische Gläser auf den ersten Blick eine vielversprechende Möglichkeit zu bieten. In der Schmelze sollten die Komponenten gut durchmischt sein. Bei den hohen Abkühlraten von 10^5 K/s bleibt dem System nur wenig Zeit zu separieren. Auch existieren in amorphem Material keine Korngrenzen. Obwohl es mittlerweile an metallischen Gläsern recht viele Untersuchungen zum magnetischen kritischen Verhalten gibt, ist dieses Problem immer noch nicht geklärt und die Interpretation widersprüchlich. In den Tabellen 3 und 4 (S. 68, 69) sind einige Beispiele für die Exponenten metallischer Gläser wiedergegeben, aus denen zu entnehmen ist, daß die Werte unterschiedlicher Autoren sehr stark streuen. Bei dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie kommt hier eine wichtige Komplikation hinzu: Metallische Gläser sind zunächst durch die Unordnung auf der Längenskala einiger Atomabstände charakterisiert. Die Koordinationszahlen und -winkel streuen um einen Mittelwert und auch der Abstand zu den nächsten Nachbarn unterliegt einer gewissen Verteilung. Hinzu kommt bei Systemen mit mehr als einer metallischen Komponente noch die substitutionelle Unordnung aufgrund der statistischen Verteilung der Metallatome. Als Beispiel sei hier die Hyperfeinfeldverteilung im System $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_{80}\text{B}_{20}$ (Abb. 9) angeführt. Sie zeigt eine Doppelpeakstruktur und einen endlichen Wert bei kleinen Feldstärken. Dies wird auf das Auftauchen nicht-magnetischer Fe-Atome bereits ab einem relativen Fe-Gehalt von 90%, bezogen auf den Übergangsmetallanteil, zurückgeführt. Die Peaklagen verschieben sich mit steigender Cr-Konzentration zu niedrigeren Feldern. Modellrechnungen unter der Annahme einer dichtesten Kugelpackung mit statistischer Verteilung der Cr-Atome ergeben, daß das Moment des Eisens stark reduziert wird, wenn es mehr als einen Cr-Nachbarn hat und bei mehr als vier Cr-Atomen in der

nächsten Nachbarschaft völlig verschwindet /40/,/41/. Die Koordinationszahl in der statistisch dichtesten Kugelpackung beträgt 10 bis 12. Die kritische Konzentration für den Ferromagnetismus liegt somit in dem Konzentrationsbereich, wo auch das magnetische Moment verschwindet, und wird von lokalen Fluktuationen der Nahordnung stark beeinflusst.

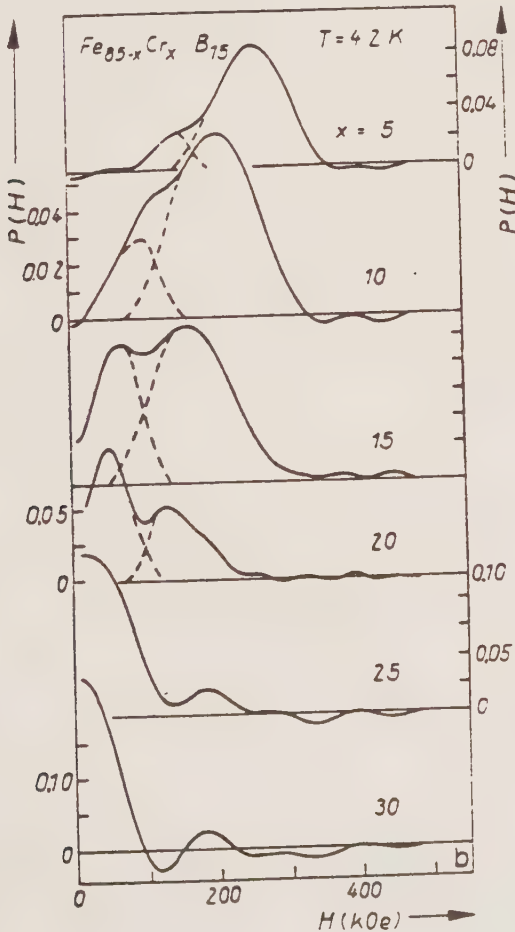


Abb. 9

Hyperfeinfeldverteilung für Proben $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ mit der angegebenen Zusammensetzung nach /40/.

Die zweite Schwierigkeit betrifft die Homogenität des Materials auf einer Längenskala von 2 bis 20 nm. Es wurde inzwischen mit verschiedenen Methoden nachgewiesen, daß in metallischen Gläsern Konzentrations- und Dichtefluktuationen auf dieser Skala existieren. Solche Inhomogenitäten können mit Hilfe von Kleinwinkelstreuung nachgewiesen werden. Die Analyse der partiellen Strukturfaktoren aus Neutronenkleinwinkelstreuung unter Verwendung von Isotopensubstitution /42/ (s. Abb. 10) haben hier gezeigt, daß in den Proben Bereiche existieren, die gegenüber dem umgebenden Material eine deutlich niedrigere Metalloidkonzentration aufweisen:

Das Verhältnis von Nickel- und Phosphor-Konzentration schwankt zwischen $C_{Ni} / C_P = 3$ in Bereichen von der Größe einiger nm, und $C_{Ni} / C_P = 5.2$ in der umgebenden Matrix.

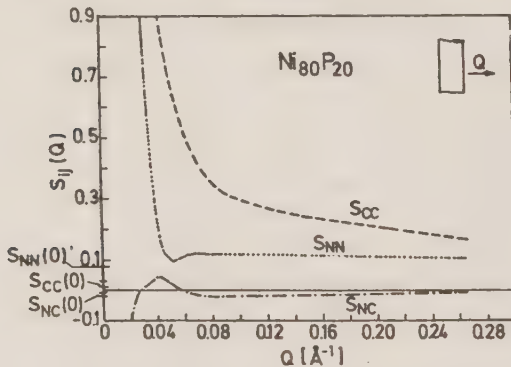


Abb. 10

Partielle Bhatia Thornton
Strukturfunktionen
für amorphe $Ni_{80}P_{20}$ -Proben
nach /42/.

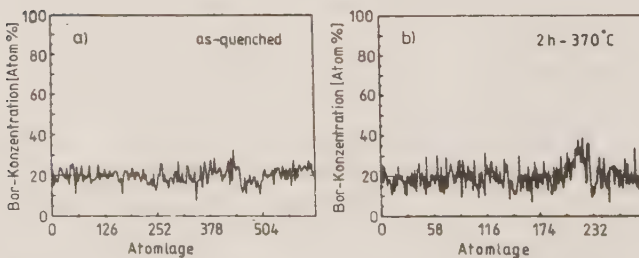


Abb. 11

Bor-Konzentrationsprofile von amorphem $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ nach /43/.
a) unbehandelt; b) getempert $T_a = 370^\circ C$, $t_a = 2$ h.

Untersuchungen mittels Feldionenmikroskopie /42/ weisen ebenfalls auf Fluktuationen der Metalloidkonzentration hin (Abb. 11). Bei Systemen mit mehr als einer metallischen Komponente schwankt auch das Verhältnis der metallischen Legierungspartner auf dieser Längenskala. Schließlich besitzen Metallgläser durch den Herstellungsprozeß bedingte eingefrorene Verspannungen, die auch in der Größenordnung einiger 10 nm liegen. Da die gemittelte magnetische Austauschwechselwirkung stark von diesen Parametern abhängt, können diese Dichtefluktuationen auch den Phasenübergang beeinflussen. Im Prinzip wird das Verhalten am Phasenübergang erst universell, wenn die Korrelationslänge groß ist gegenüber den typischen Ausdehnungen dieser Fluktuationen. D.h. die Korrelationslänge muß in diesem Fall größer sein als 20...50 nm. Dies geschieht erst in einem Temperaturbereich sehr nahe bei T_c , $t < 10^{-4}$, der experimentell möglicherweise nicht mehr zugänglich ist.

Nach Fähnle et. al. /44/ ist der Bereich, in dem universelles Verhalten beobachtet werden kann, zwar sehr klein, aber von experimenteller Seite noch zu beobachten. Die kritischen Exponenten sind stets Heisenberg-artig. Außerhalb dieses kritischen Bereiches von $ca\ 5 \times 10^{-2}$ auf der reduzierten Temperaturskala finden die Autoren ein nichtmonotones Verhalten des temperaturabhängigen Exponenten $\gamma(T) := -(T-T_c) \chi^{-1}(T) (d\chi/dT)$.

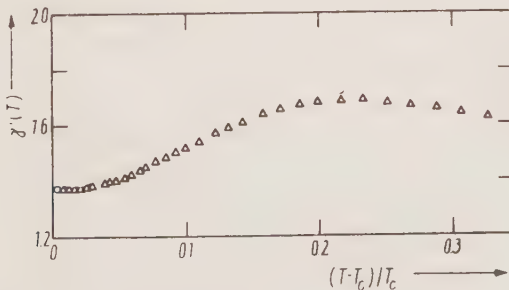


Abb. 12

Temperaturabhängigkeit des effektiven Exponenten

$\gamma(T) := -\chi(T)/(d\chi/dT)$ für $Fe_{20}Ni_{56}B_{24}$ nach /45/.

Dieser effektive Exponent nimmt im Bereich zwischen $t = 0.1$ und $t = 0.3$ ein Maximum an (Abb.12), wie es von Fähnle und Mitarbeitern im Rahmen der "korrelierten Molekularfeld-Theorie" /46/,/47/ und mit Hilfe von Computersimulationen /48/ berechnet wird. Der experimentelle Beweis für dieses Verhalten ist jedoch umstritten, da die Extrapolation der Magnetisierungsisothermen in den "Modified Arrott-Plots" nach $H \rightarrow 0$ für eine solche Aussage zu unsicher ist. In Abschnitt 2.6 in dieser Arbeit wird gezeigt werden, daß die wahre, in sehr kleinen Feldern gemessene Anfangsuszeptibilität ein völlig anderes Verhalten zeigt. Crossover-Verhalten wie in Abb. 12 sollte sich im übrigen auch in der spezifischen Wärme bemerkbar machen, da der Heisenberg-Wert $\alpha = -0.1$ eine deutliche Anomalie in $C(T)$ liefern müßte. Dieses wurde jedoch bisher nicht systematisch untersucht.

Es gibt leider nur sehr wenige Messungen der spezifischen Wärme metallischer Gläser am Phasenübergang. Keine der in der Literatur untersuchten Proben liegt in der Nähe einer kritischen Konzentration. Bereits durch geringe Verdünnung mit Ni oder Cr wird die Anomalie der spezifischen Wärme von Fe-P-C bei der magnetischen Ordnungstemperatur stark unterdrückt und abgerundet /49/,/50/, wie in Abb. 13 zu sehen ist. Dies kann verschiedene Ursachen haben. In /50/ wurde als Erklärung eine T_c -Verteilung vorgeschlagen. Die Autoren definieren eine lokale Ordnungstemperatur in einem Bereich von der Größe der Korrelationslänge und setzen für die Verteilungsfunktion eine Gaußverteilung an. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Breite der Verteilung schließen sie für das System Fe-Cr-P-C auf eine maximale Korrelationslänge von 12 nm. Eine andere mögliche Erklärung für das Verschwinden der Anomalie in der spezifischen Wärme könnte sein, daß die kritischen Amplituden sehr klein werden, wenn man das System verdünnt. Wenn zusätzlich der Exponent der spezifischen Wärme α gegen -1 geht, wäre ebenfalls nur ein kleines rundes Maximum zu erwarten.

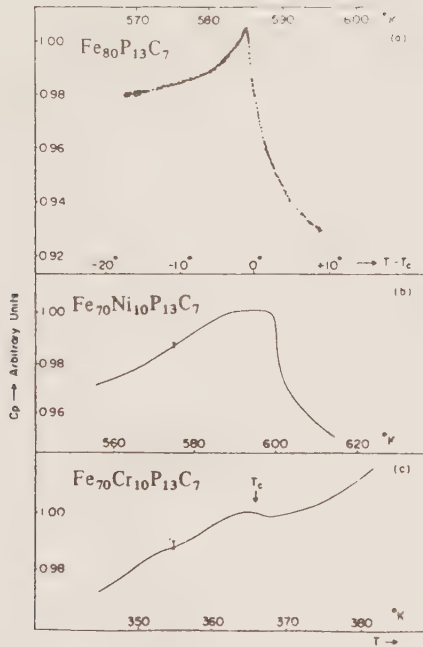


Abb. 13

Spezifische Wärme als Funktion der Temperatur in der Nähe des ferromagnetischen Phasenübergangs nach /49/.

a) $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$; b) $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$; c) $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$

In metallischen Mischsystemen, wie z. B. $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$, ist bekannt /51/, daß verschiedene experimentelle Methoden zur Bestimmung der Ordnungstemperatur, wie Untersuchungen der Anomalie in elektrischen Transportgrößen oder Parameter der Hystereseschleife oder Messungen der Magnetisierung in hohen Feldern, zu deutlich verschiedenen T_c -Werten führen. Diese Beobachtung, die bei reinen Systemen, wie z. B. Ni, natürlich nicht gilt, ist ein Hinweis auf ein kompliziertes nicht-universelles Verhalten am Phasenübergang. Die Ursache für

dieses Verhalten ist wahrscheinlich eine nicht-ideale Mischbarkeit der Legierungspartner, die zu Konzentrations- und Dichtefluktuationen führt. In kristallinen FeCr-Legierungen konnte Clusterbildung anhand magnetischer Messungen sowie mit Neutronenstreuung bereits ab 2.4% Cr nachgewiesen werden. Abb. 14 zeigt das magnetische Phasendiagramm dieses Systems.

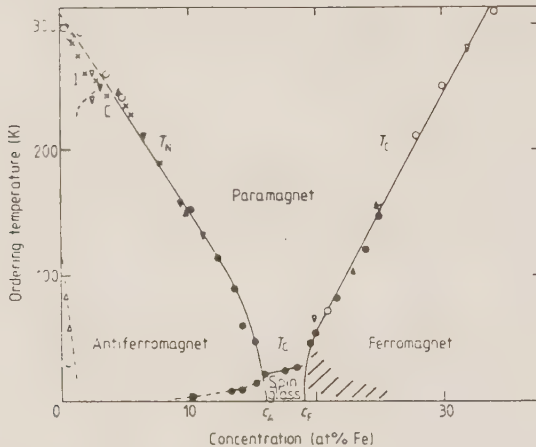


Abb. 14

Magnetisches Phasendiagramm von $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ nach /52/.

Auf der Cr-reichen Seite existiert eine antiferromagnetische Phase. Bei kleinen Fe-Konzentrationen sind die isolierten Fe-Momente stark an die antiferromagnetische Spindichtewelle des Cr gekoppelt, während Fe-Atome mit Fe-Nachbarn Cluster bilden, die ab etwa 2.4 Atomprozent zum Auftauchen einer ferromagnetischen Komponente bei tiefen Temperaturen führen /52/, /53/. Der Antiferromagnetismus wird in diesem System sehr schnell zerstört ($x_{\text{caf}}=18\%$ Fe). Die kritische Konzentration für den Ferromagnetismus liegt bei 20% Fe und kann mit Perkolations-effekten verstanden

werden. Der Ferromagnetismus entwickelt sich jedoch inhomogen. So divergiert die Korrelationslänge bei der Ordnungstemperatur nicht, sondern bleibt durch die größten Cluster begrenzt /54/.

Da Dichtefluktuationen nach neuerer Erkenntnis auch in Metgläsern existieren, ist eine Kombination von verschiedenen Methoden angewandt auf dieselbe Probe sicherlich eine wertvolle Hilfe zur Charakterisierung der Phasenübergänge dieser Systeme. Noch ist eine solche gründliche Untersuchung meines Wissens in der Literatur nicht durchgeführt worden. Im Rahmen dieser Arbeit soll die eben diskutierte Problematik möglichst allgemein angegangen werden.

Dazu wurden die Proben aus dem System $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$, das bis hinunter zur kritischen Konzentration vorliegt, (siehe Tab. 1), mit verschiedenen Methoden untersucht:

1. Untersuchungen der Hystereseschleifen an geschlossenen Ringkernen bis zu $T \approx T_c$.
2. Messung der spezifischen Wärme hochaufgelöst mit einer empfindlichen ac-Methode an sehr kleinen Proben.
3. Messung der thermischen Ableitung des elektrischen Widerstands durch hochauflösende ac-Methode mit elektronischer Differentiation.
4. Messung von magnetischen Isothermen zur Bestimmung der kritischen Exponenten aus modified Arrott-plots und Skalenanalyse.

Alle Messungen wurden an einem Band von ca. 20 cm Länge durchgeführt, dessen makroskopische Homogenität zunächst durch einfache ac-Suszeptibilitätsmessungen an kleinen Probenstreifen nachgewiesen wurde. Nach diesen Untersuchungen sollte sich ein etwas deutlicheres Bild der magnetischen Phasenübergänge in Metallgläsern ergeben.

Tabelle 3: Exponent γ einiger metallischer Gläser

Klammern bezeichnen die Unsicherheit in der letzten angegebenen Stelle

Zusammensetzung	T_c/K	γ	red. Temp.	Methode	Ref.
$Fe_{10}Ni_{70}B_{19}Si_1$	187.05(15)	1.35 (4)	$8.6 \times 10^{-4} - 3.4 \times 10^{-2}$	AC-Sus.	/55/
$Fe_{10}Ni_{70}B_{19}Si_1$	187.0 (3)	1.35 (4)	$8.0 \times 10^{-4} - 3.5 \times 10^{-2}$	M(H, T)	/56/
$Fe_{13}Ni_{67}B_{19}Si_1$	270.9 (1)	1.35 (4)	$8.0 \times 10^{-4} - 3.8 \times 10^{-2}$	AC-Sus.	/55/
$Fe_{13}Ni_{67}B_{19}Si_1$	268.7 (2)	1.35 (4)	$5.6 \times 10^{-4} - 4.0 \times 10^{-2}$	M(H, T)	/56/
$Fe_{16}Ni_{64}B_{19}Si_1$	341.85(5)	1.32 (4)	$9.4 \times 10^{-4} - 5.0 \times 10^{-2}$	AC-Sus.	/55/
$Fe_{16}Ni_{64}B_{19}Si_1$	341.87(6)	1.33 (3)	$4.1 \times 10^{-4} - 5.4 \times 10^{-2}$	M(H, T)	/55/
$Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$	249.0 (1)	1.35 (3)	$2.0 \times 10^{-3} - 4.0 \times 10^{-2}$	M(H, T)	/57/
$Fe_{90}Zr_{10}$	227.6 (2)	1.87 (2)	$3.6 \times 10^{-3} - 6.2 \times 10^{-2}$	M(H, T)	/58/
$Fe_{91}Zr_9$	212.38(5)	1.36 (3)	$6.8 \times 10^{-4} - 3.2 \times 10^{-2}$	AC-Sus.	/55/
$Fe_{92}Zr_8$	174.6 (2)	1.92 (2)	$3.8 \times 10^{-3} - 6.5 \times 10^{-2}$	M(H, T)	/58/

Tabelle 4: Kritische Exponenten einiger metallischer Gläser

Zusammensetzung	T_c / K	β	γ	δ	Ref.
$Fe_{80}P_{13}C_7$	586.6 (1)	0.38 (2)	1.30 (5)	4.47 (5)	/59/
$Fe_{29}Ni_{49}P_{14}B_6Si_2$	384.5 (1)	0.40 (1)	1.70 (10)	5.25 (10)	/60/
$Fe_{30}Ni_{45}P_{16}B_6Al_3$	330.25	0.39 (2)	1.58 (10)	5.05 (10)	/61/
$Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$	254.5 (1)	0.41 (2)	1.67 (8)	5.07 (20)	/62/
$Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$	249.0 (1)	0.42 (4)	1.35 (3)	4.30 (10)	/57/
$Fe_{89.5}Zr_{10.5}$	224 0 (4)	0.47 (1)	2.00 (9)	5.31 (9)	/63/
$Fe_{90}Zr_{10}$	230.0 (3)	0.44 (1)	1.79 (7)	5.10 (8)	"
$(Fe_{99}Co_1)_{90}Zr_{10}$	252.4 (3)	0.45 (2)	1.68 (9)	4.80 (8)	"
$(Fe_{98}Co_1)_{90}Zr_{10}$	279.0 (5)	0.44 (3)	1.63 (9)	4.89 (18)	"
$(Fe_{99}Ni_1)_{90}Zr_{10}$	242.4 (3)	0.45 (3)	1.70 (9)	4.95 (9)	"
$(Fe_{96}Ni_4)_{90}Zr_{10}$	281.0 (3)	0.44 (1)	1.82 (9)	5.17 (6)	"
$(Fe_{1-x}Mn_x)_{75}P_{16}B_6Al_3$					
x=0.2	293 (4)	0.40 (3)		5.1 (3)	/64/
x=0.3	107 (2)	0.40 (4)		5.0 (3)	"
x=0.32	100 (2)	0.40 (3)		5.3 (3)	"
x=0.36	42 (2)	0.40 (5)		2.5 (5)	"
$(Fe_{1-x}Ni_x)_{75}P_{16}B_6Al_3$					
x=0.20	600 (4)	0.35 (3)		4.3 (4)	"
x=0.60	334 (4)	0.40 (3)		5.0 (4)	"
x=0.65	281 (3)	0.40 (4)		5.0 (4)	"
x=0.75	149 (3)	0.40 (4)		5.0 (4)	"
x=0.80	90 (3)	0.40 (4)		5.0 (4)	"

Klammern bezeichnen die Unsicherheit in der letzten angegebenen Stelle

2.6 Experimenteller Aufbau

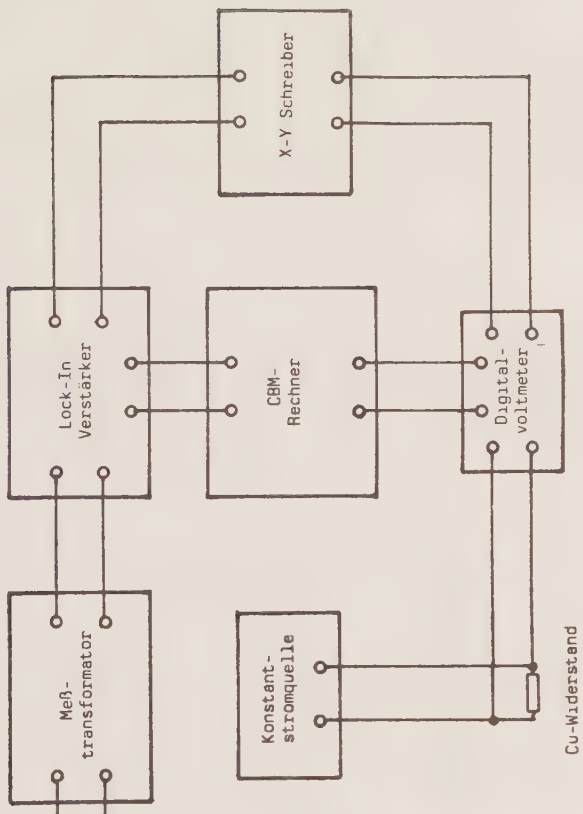
2.6.1 Anfangssuszeptibilität

Die Messung der Suszeptibilität an geraden Streifen wurde in der am Institut vorhandene AC-Meßbrücke vorgenommen. Abb. 15 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Apparatur. Die Probe befindet sich dabei in einem Wechselfeld ($f = 33 \text{ Hz}$, $H_{\text{max}} = 50 \text{ A/m}$), das von einer langen Zylinderspule erzeugt wird. Die dem Feld folgende Magnetisierung der Probe induziert in einer Pick-Up Spule eine Spannung U_1 . Zur Kompensation des vom angelegten Feld herrührenden Signals, befindet sich in ausreichender Entfernung von der Probe eine zweite Pick-Up Spule, die der ersten entgegengeschaltet ist. Das Differenzsignal der beiden Pick-Up Spulen $U_1 - U_2$ wird über einen Meßtransformator auf einen Lock-In Verstärker gegeben, dessen Ausgangsspannung somit direkt proportional zur Suszeptibilität ist. Der Zusammenhang zwischen gemessener und wahrer Suszeptibilität ergibt sich aus:

$$(2.23) \quad \chi_w = (1/\chi_g - N)^{-1}$$

Die Proben bestanden hier aus nur einem Streifen $13.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 0.03 \text{ mm}$ des amorphen Bandes. Das Feld wurde in Richtung des kleinsten Entmagnetisierungsfaktors ($N \approx 10^{-3}$) angelegt. Um einen möglichst guten thermischen Kontakt zu gewährleisten, wurden die Probenstreifen direkt mit Hilfe von Apiezon auf einen bifilar gewickelten Cu-Draht geklebt, der als Thermometer diente /65/.

b)



a)

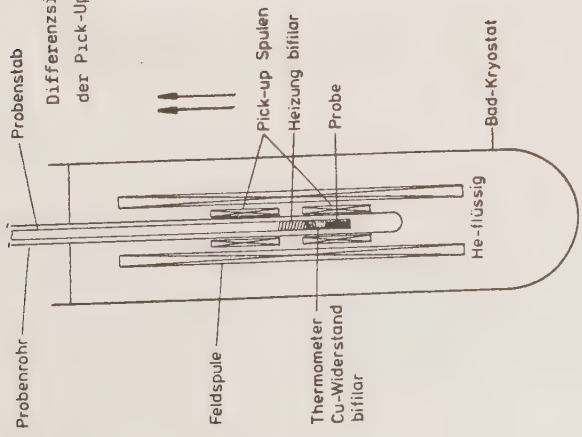


Abb. 15

Skizze des experimentellen Aufbaus zur Messung der AC-Suszeptibilität an geraden Probenstreifen.

a) Kryostat mit Probenhalter

b) Blockschaltbild

2.6.2 Messungen an geschlossenen Kernen

Die Apparatur zur Messung an geschlossenen Ringkernen wurde bereits in Kap. 1 ausführlich vorgestellt.

2.6.3 Spezifische Wärme

Die Methode der ac-Kalorimetrie wurde ausführlich in einer Arbeit von Sullivan und Seidel /66/ beschrieben und soll hier nur kurz erläutert werden. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 16 skizziert.

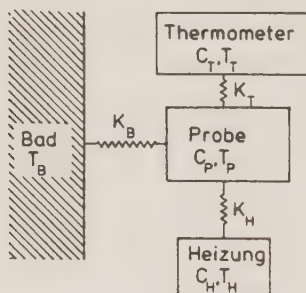


Abb. 15

Prinzipiskizze zur Messung der AC-spezifischen Wärme.

C= Wärmekapazität; K= Thermische Kopplungskonstante

Der Probe wird periodisch Wärme zugeführt. Daraus folgt zum einen im Mittel eine konstante Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung, die durch die zugeführte Wärmemenge und die thermische Kopplung der Probe an die Umgebung gegeben ist und bis auf die notwendige Korrektur der

Probentemperatur im folgenden nicht weiter interessiert. Zum anderen hat die periodische Beheizung eine periodische Temperaturänderung der Probe zur Folge, für die in /66/ folgender Ausdruck angegeben wurde:

$$(2.24) \quad T_{ac} = \frac{\dot{Q}}{2\omega C} \left[1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} + \omega^2 \tau_2^2 + \frac{2K_b}{3K_s} \right]^{-1/2}$$

Dabei beschreibt $\dot{Q}$ die Amplitude der zugeführten Wärme und $\nu = \omega/2\pi$ ihre Frequenz. τ_1 ist die Relaxationszeit zwischen Probe und Umgebung und τ_2 setzt sich zusammen aus den Relaxationszeiten zwischen Wärmequelle und Probe τ_h , bzw. Probe und Thermometer τ_g sowie der Relaxationszeit innerhalb der Probe τ_{int} . Diese Größen werden jeweils durch die Wärmeübergangswiderstände zwischen Probe und Heizung bzw. Thermometer sowie der thermischen Leitfähigkeit K_s und der Ausdehnung der Probe bestimmt. K_b ist ein Maß für die thermische Kopplung zwischen Probe und Umgebung. Wählt man die Frequenz der periodischen Heizung so, daß die folgenden Bedingungen erfüllt sind, dann ist die Temperaturabhängigkeit des Signals durch den Kehrwert der Wärmekapazität der Probe gegeben:

1. $\omega \gg \tau^{-1}$
2. $\omega \ll \tau_2^{-1}$

D.h. die thermische Kopplung zwischen Probe und Heizung sowie Probe und Thermometer muß deutlich besser sein als die Kopplung der Probe an die Umgebung. Ebenfalls sollte die Ausdehnung der Probe zwischen beheizter Seite und Thermometer möglichst klein gewählt werden um die innere Relaxationszeit klein zu halten.

In dem hier verwendeten Versuchsaufbau wurde die Probe optisch geheizt. Der Kryostat besaß dazu entsprechende optische Fenster. Im Strahlengang zwischen Lampe und Probe befand sich ein Chopper mit einer zwischen 2 Hz und 60 Hz

einstellbaren Frequenz. Das optische Verfahren hat den großen Vorteil, daß die Heizung vom Meßkreis vollständig galvanisch getrennt ist.

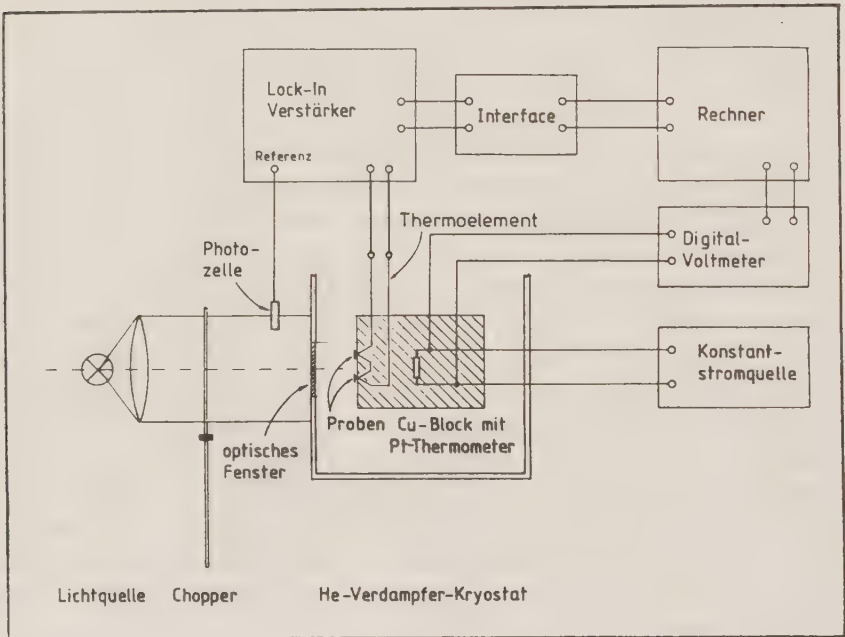


Abb. 16

Skizze des experimentellen Aufbaus
zur Messung der spezifischen Wärme.

Um das optische Absorptionsvermögen der amorphen Bänder zu erhöhen, wurden diese vor dem Experiment elektrochemisch schwarzverchromt /67/. Auf der nicht geschwärzten Proben-
seite wurde ein Thermoelement aus 20 μm dicken Cu- und Kon-

stantandrähten angepunktet. In der Nähe des Kontaktes wird das Material sicherlich infolge der Punktschweißung kristallisieren. Jedoch ist für das gesamte Signal ein größerer Bereich der Probe verantwortlich, dessen Volumen durch:

$$(2.25) \quad L_{\text{eff}} = \sqrt{K/(c_p)} \\ K = \text{thermische Leitfähigkeit}$$

abgeschätzt werden kann /68/. Aus einer Abschätzung in /68/ folgt für die effektive thermische Länge $L_{\text{eff}} = 1 \text{ mm}$, während der eventuell kristallisierte Bereich nur in der Größe des Punktkontaktes (ca. $10 \mu\text{m}$) liegt. Da die Curie-Temperatur der kristallinen Phasen und der amorphen Phase unterschiedlich ist, liefern die kristallisierten Bereiche nur einen konstanten Beitrag zur gesamten Wärmekapazität der Probe in dem interessierenden Temperaturbereich. Mit der blanken Seite wurden die Proben mit Hilfe von Apiezon auf dem Kupfer-Probenhalter fixiert, der auch zur Aufnahme der Ringkerne diente. Die Messungen wurden zur Vergrößerung der Empfindlichkeit als Differenzmessungen durchgeführt. Als Referenzpunkt für das Thermoelement diente eine Probe mit deutlich verschiedener Curietemperatur, sodaß der nichtmagnetische Beitrag zur spezifischen Wärme zu einem großen Teil kompensiert werden konnte. Mit diesem Verfahren war es möglich, eine relative Auflösung von $\Delta C/C = 10^{-3}$ zu erzielen.

2.6.4 Ableitung des elektrischen Widerstands nach der Temperatur

Um bei konventionellen Messungen des elektrischen Widerstands mit der Vierpunktmethode die Anomalie am Phasenübergang deutlich beobachten zu können, ist eine extrem hohe Auflösung, besser als $\Delta R/R = 10^{-5}$, erforderlich, da die Meßkurven numerisch differenziert werden müssen. Ein solches Auflösungsvermögen ist selbst mit Lock-In Technik nur schwer zu erzielen. Deshalb wurde im vorliegenden Fall

eine direkte Methode zur Messung von dR/dT gewählt. Dazu wurde der oben beschriebene Aufbau zur Messung der spezifischen Wärme etwas modifiziert. Statt eines Thermoelements wurden an die Proben vier Cu-Drähte angepunktet. Durch die beiden äußeren Drähte wurde ein Gleichstrom geschickt, der von einer Batterie geliefert wurde. Die periodische Temperaturänderung der Probe hat eine entsprechende Änderung des elektrischen Widerstands zur Folge. Die Amplitude dieser Widerstandsänderung ist zur Temperaturänderung der Probe und zur Ableitung des Widerstands nach der Temperatur proportional. Wenn die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der Probe bekannt ist, kann die an den Mittelabgriffen anliegende Spannung also direkt als Maß für dR/dT benutzt werden. Dieses Verfahren erlaubt eine extrem hohe Auflösung von $\Delta R/R = 10^{-7}$.

2.6.5 Magnetische Messungen in großen Feldern

Zur Messung der Magnetisierungskurven stand am Institut ein konventionelles Proben-Vibrationsmagnetometer zur Verfügung. Das Kühlsystem besteht aus einem He-Verdampferkryostaten, der mit einer PID-Heizungsregelung ausgestattet ist. Die Probe wird direkt vom He-Gas umspült. Sie befindet sich im Feld einer supraleitenden Spule, die von einer Stromquelle ($I_{\max} = 100$ A) mit einer Sweep-Einrichtung gespeist wird. Die Probe wird von einem Mößbauerantrieb ($f = 18$ Hz) angetrieben und das in einer Pick-Up Spule induzierte Signal mit einem Lock-In Verstärker gemessen. Die vorhandene Apparatur erlaubt die Aufzeichnung von Magnetisierungsisothermen im Bereich 1.7 K bis 300 K in Magnetfeldern bis zu 1.2 T.

Aus den amorphen Bändern wurden 6 bis 8 Streifen von 13.5 mm Länge geschnitten und mit Apiezon auf dem Halter fixiert, sodaß eine zweilagige Platte mit den Abmessungen 13.5 mm x 6 mm x 0.05 mm entstand. Diese Probenform wurde

wegen des kleinen Entmagnetisierungsfaktors gewählt. Die experimentelle Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors aus der Steigung der $M(H)$ -Kurven bei 4.2 K ergab einen Wert von $N = (7.5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ (SI-Einheiten). Zur besseren thermischen Kopplung wurde auf die Plättchen ein Bündel voneinander elektrisch isolierter Cu-Drähte gelegt, das direkten Kontakt zum Thermometer hatte, und mit der Deckelplatte des Probenhalters fixiert. Als Thermometer wurde wegen der geringen Magnetfeldabhängigkeit im Temperaturbereich 20 K bis 300 K eine GaAs-Diode und unterhalb 20 K ein Kohlewiderstand /69/ benutzt.

2.6.6 Temperaturmessung im Vergleich

Um die Messungen in den verschiedenen Apparaturen miteinander vergleichen zu können, wurden alle benutzten Thermometer gegenüber einem geeichten Pt-Widerstand kalibriert. Die Reproduzierbarkeit der Temperaturmessung ist in den einzelnen Apparaturen besser als 0.1 K. Eventuell muß man jedoch mit einem etwas größeren Fehler beim absoluten Vergleich der verschiedenen Apparaturen aufgrund unterschiedlicher thermischer Gradienten rechnen. Die Größenordnung dieser Meßunsicherheit sollte in keinem Falle 1 K übersteigen.

2.7 Meßergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die ferromagnetischen Phasenübergänge im Metglas-System $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ für verschiedene Konzentrationen bis nahe an die kritische Konzentration mit den im vorigen Abschnitt vorgestellten Meßmethoden charakterisiert werden. Das sind zum einen die Methoden bei Null-Feld : spezifische Wärme und Ableitung des Widerstands nach der Temperatur, ferner die magnetischen Messungen in kleinen Feldern ($H < 1 \text{ A/m}$): Anfangssuszeptibilität und Hystereseschleifen und schließlich die Messungen in großen Feldern ($10^4 \text{ A/m} \leq H \leq 10^6 \text{ A/m}$), aus denen sich mit Hilfe der " Modified Arrott Plots " und Skalenanalyse kritische Exponenten gewinnen lassen. Die verschiedenen Methoden müssen bei einem wohldefinierten Phasenübergang ein konsistentes Bild ergeben.

Abb.17 zeigt zunächst einmal das magnetische Phasendiagramm des Systems $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$. In Anlehnung an die Literatur wurden die Punkte bei tiefen Temperaturen, die das Einsetzen stärkerer Irreversibilitäten kennzeichnen, mit eingezeichnet. Diese "Einfriertemperaturen" wurden in Kap. 1 diskutiert. Der Ferromagnetismus verschwindet schon bei einer relativ hohen Fe - Konzentration von 65 at %, was dieses System für die anstehende Problematik besonders geeignet macht. Die Magnetisierung ist im gesamten ferromagnetischen Bereich recht groß, verglichen mit dem in der Literatur häufig untersuchten System $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{80}\text{B}_{20}$, bei dem die kritische Konzentration erst bei einem relativen Fe-Gehalt $x = 0.1$ liegt.

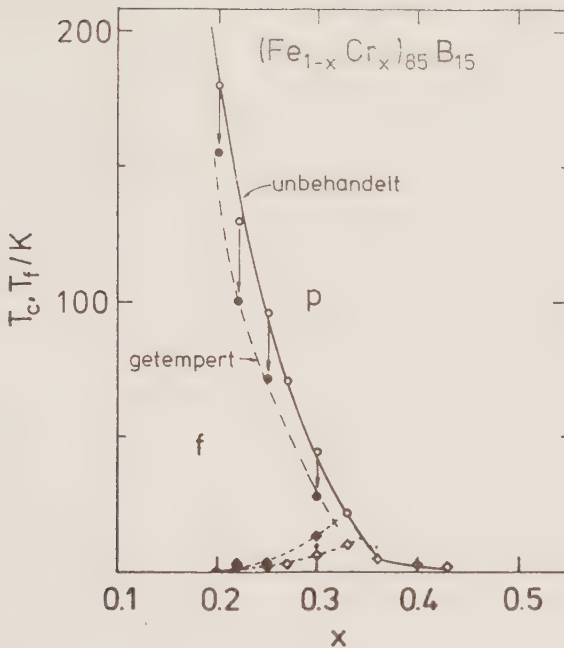


Abb. 17

Magnetisches Phasendiagramm von $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$.

p = paramagnetisch; f = ferromagnetisch

offene Symbole: unbehandelte Proben

ausgefüllte Symbole: nach dem Anlassen ($T_a = 575 K$, $t_a = 5 h$)

Punkte bei tiefen Temperaturen im ferromagnetischen Bereich

kennzeichnen die starke Verschlechterung der weichmagnetischen Eigenschaften (s. Kap. 1).

Wie in Abschnitt 2.1 erläutert wurde, hängt das Fe-Moment stark von der Zahl der nächsten Cr-Nachbarn ab und die Verschiebung von T_c kann somit als Folge einer leicht geänderten Fe-Cr Nahordnung verstanden werden. Die Konzentrationsabhängigkeit der Curie-Temperatur in der Nähe der kritischen Konzentration zeigt einen für metallische Gläser typischen Verlauf. Im Gegensatz zum theoretisch

erwarteten Verhalten (s. Abb. 3) und den Ergebnissen bei einfachen Modellsystemen /33/, /34/ verschwindet T_C nicht "kritisch", sondern man findet eine fast lineare Abnahme in der Nähe von x_C .

Neben den Messungen am System $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$ wurden alle Messungen exemplarisch an einer Probe $(Fe_{0.13}Ni_{0.87})_{80}B_{20}$ durchgeführt, vor allem um zu zeigen, daß das beobachtete Verhalten am Phasenübergang typisch für metallische Gläser ist und nicht nur auf das System Fe-Cr-B zutrifft.

2.7.1 Messungen in kleinen Feldern

Eine erste Charakterisierung der Phasenübergänge erhält man aus der Untersuchung der Hystereseschleifen als Funktion der Temperatur. Daraus lassen sich als experimentelle Größen die Remanenz und die Koerzitivfeldstärke gewinnen. Die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Meßgrößen ist in Abb. 18 und 19 für die unbehandelten und in Abb. 20 und 21 für die getemperten Proben dargestellt.

Aus der Extrapolation von J_r nach $J_r=0$ ergibt sich eine ungefähre Abschätzung für die Ordnungstemperatur (siehe gestrichelte Linien in Abb. 18 und 20). Diese Abschätzung ist eine untere Grenze für das wahre T_C , da die Remanenz in der Nähe der Curie-Temperatur schneller als die spontane Magnetisierung gegen Null geht. Kurz unterhalb von T_C sorgen thermische Ummagnetisierungsprozesse von Domänen dafür, daß die Remanenz schneller als die spontane Magnetisierung verschwindet. Auffällig an der Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke der Proben $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$ im unbehandelten Zustand (Abb. 19) ist der Anstieg kurz unterhalb der Curietemperatur. Für einen normalen Ferromagneten würde man ein anderes Verhalten erwarten. Da für Blochwandbewegungen die Beziehung $H_C(T) \propto M^x(T)$ mit einem Exponenten x zwischen 1.5 und 2.5 gelten sollte (siehe Kap. 1.1), müßte die

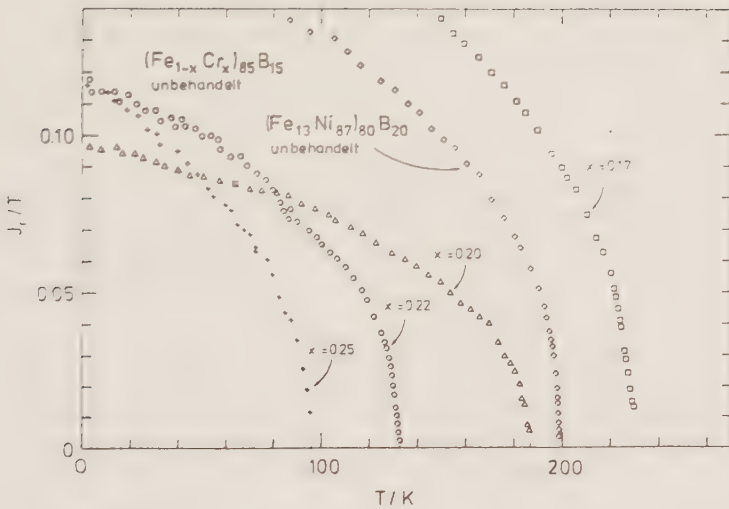


Abb. 18

Remanenz einiger Proben $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$ und $(Fe_{13}Ni_{87})_{80}B_{20}$ im unbehandelten Zustand als Funktion der Temperatur.

Gestrichelte Linien: Abschätzung der Ordnungstemperatur.

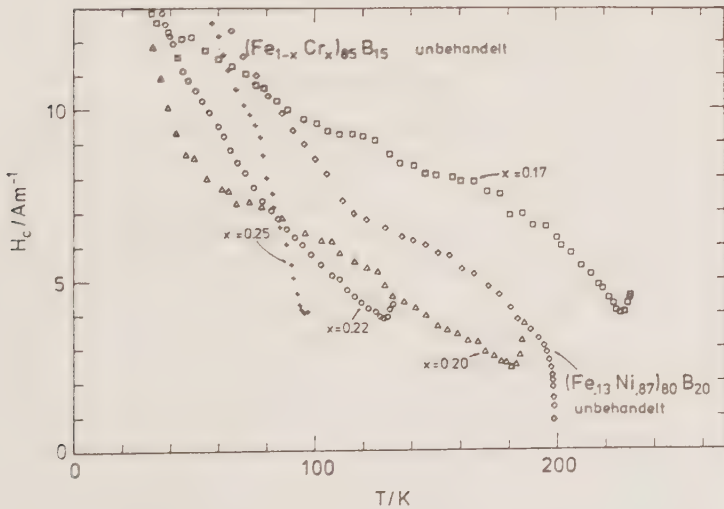


Abb. 19

Koerzitivfeldstärke unbehandelter Proben $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$ und $(Fe_{13}Ni_{87})_{80}B_{20}$ als Funktion der Temperatur.

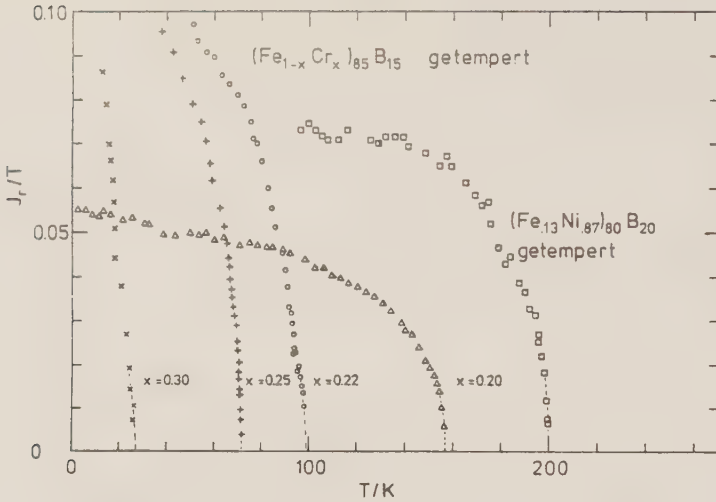


Abb. 20
Remanenz einiger Proben $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$ und $(Fe_{.13}Ni_{.87})_{80}B_{20}$ nach dem Anlassen ($T_a = 575$ K, $t_a = 5$ h) als Funktion der Temperatur.
Gestrichelte Linien: Abschätzung der Ordnungstemperatur.

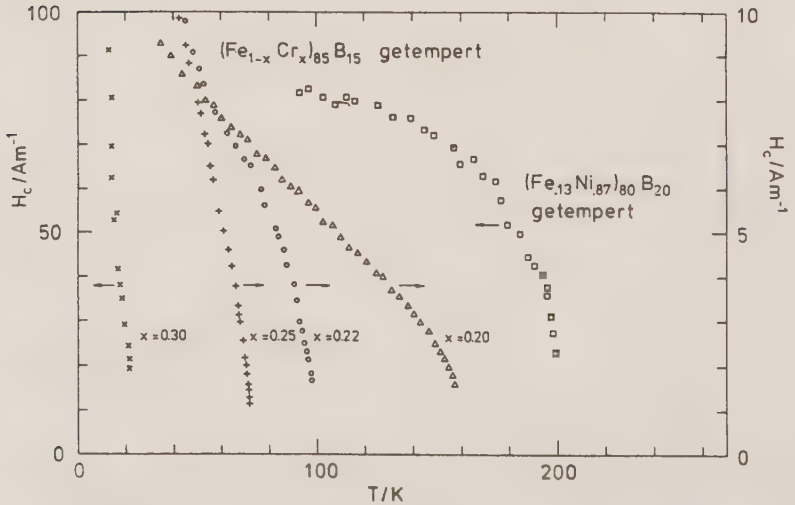


Abb. 21
Koerzitivfeldstärke einiger Proben $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$ und $(Fe_{.13}Ni_{.87})_{80}B_{20}$ nach dem Anlassen ($T_a = 575$ K, $t_a = 5$ h) als Funktion der Temperatur.

Koerzitivfeldstärke für $T \rightarrow T_c$ sehr rasch abnehmen, wie das auch bei der Fe-Ni-B Probe und den getemperten Fe-Cr-B Proben (Abb. 21) zu beobachten ist.

Das ungewöhnliche Verhalten der Proben in Abb. 19 hängt wahrscheinlich mit den starken inhomogenen Verspannungen direkt nach dem Abschrecken zusammen.

Als zweite Methode zur Charakterisierung der Phasenübergänge mit Hilfe der Messungen an Ringkernen wurde die Anfangssuszeptibilität gemessen. Abb. 22 und 23 zeigt die Temperaturabhängigkeit von χ_0 wiederum für die Proben im Zustand direkt nach der Herstellung und nach dem Anlassen. Charakteristisch für einen weichmagnetischen Werkstoff ist das Auftauchen eines scharfen Hopkinsonpeaks im ferromagnetischen Bereich kurz unterhalb der Ordnungstemperatur. Obwohl eine detaillierte Beschreibung aller Beiträge zur ac-Suszeptibilität im kritischen Bereich recht aufwendig ist /70/, läßt sich das Zustandekommen des Hopkinson-Maximums qualitativ einfach verstehen. In einem homogenen Magneten divergiert zunächst einmal der paramagnetische Beitrag zur Suszeptibilität bei der kritischen Temperatur. Unterhalb T_c steigt die Suszeptibilität aufgrund von ferromagnetischen Beiträgen weiter an. Da direkt unterhalb der Ordnungstemperatur die Anisotropie noch verschwindend klein ist, kann die Magnetisierung dem Feld durch Rotationsprozesse sehr leicht folgen. Dieser Beitrag überkompensiert die Abnahme der Parasuszeptibilität. In dem Augenblick, wo die Anisotropie anwächst, nimmt die Suszeptibilität wieder ab, was z.B. bei Ni zu einer scharfen Spitze bei einer reduzierten Temperatur von 10^{-4} unterhalb von T_c führt /70/.

Die kritische Temperatur ist daher aus dem einfachen Temperaturverlauf in Abb. 22 und 23 nicht genau lokalisierbar, liegt aber empirisch auf dem unteren Abschnitt der steilen Flanke von $\chi(T)$. Die Pfeile markieren

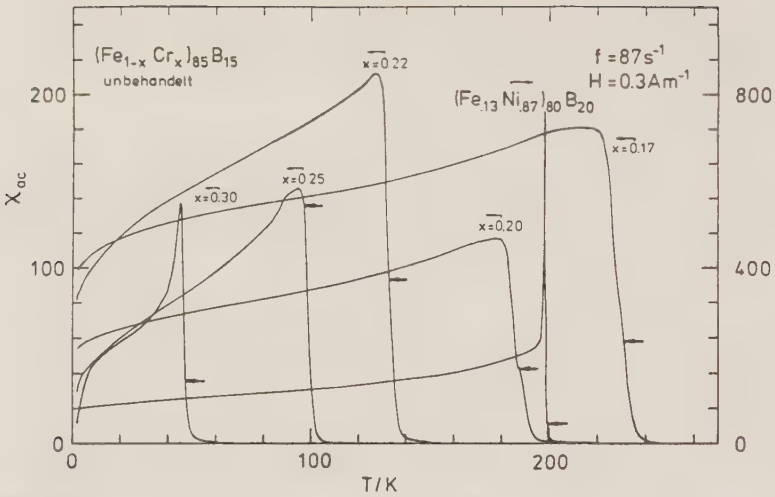


Abb. 22

Anfangssuszeptibilität als Funktion der Temperatur für unbehandelte Proben $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$ und $(Fe_{.13}Ni_{.87})_{80}B_{20}$. Pfeile markieren die aus Abb. 18 abgeschätzten Werte für T_c .

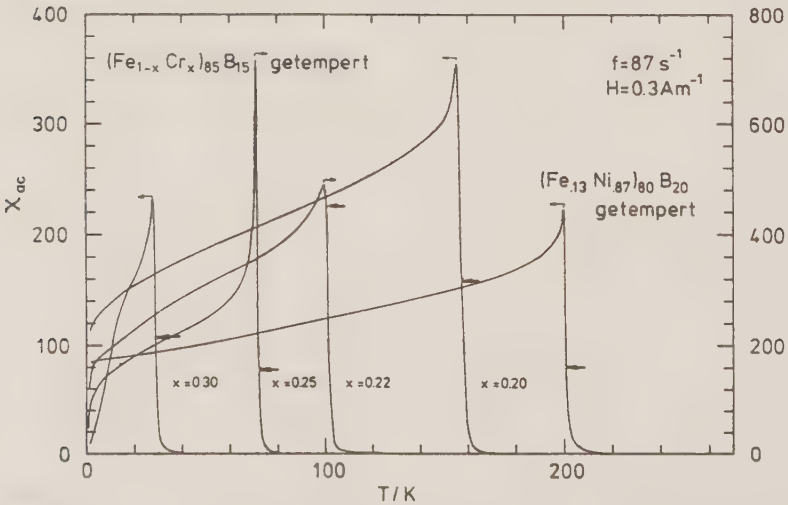


Abb. 23

Anfangssuszeptibilität als Funktion der Temperatur für getemperte Proben $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$ und $(Fe_{.13}Ni_{.87})_{80}B_{20}$ ($T_a = 575 \text{ K}$, $t_a = 5 \text{ h}$). Pfeile markieren die aus Abb. 20 abgeschätzten Werte für T_c .

jeweils die aus der Temperaturabhängigkeit der Remanenz extrapolierten Werte für T_C , was ungefähr mit der erwarteten Position übereinstimmt.

Das Verhalten der unbehandelten FeCrB-Proben ist auch in $\chi_a(T)$ anomal. Das Hopkison-Maximum ist stark verschmiert und erscheint erst nach dem Anlassen wieder scharf. Auch dafür ist der inhomogene Spannungszustand direkt nach der Herstellung verantwortlich. Zur genaueren Bestimmung von T_C kann man, einem Vorschlag von Kouvel und Fisher folgend /71/, die gemessene Anfangssuszeptibilität numerisch nach der Temperatur differenzieren. Bei einem wohldefinierten Phasenübergang sollte sich mit der Beziehung:

$$(2.26) \quad -\chi/(d\chi/dT) = 1/\gamma (T-T_C)$$

eine Gerade ergeben. Aus der Extrapolation dieser Geraden auf die X-Achse sollte sich die Curie-Temperatur und aus ihrer Steigung der Exponent γ entnehmen lassen /72/. Die Abb. 24 bis 26 zeigen Beispiele für Fisher-Kouvel plots, die

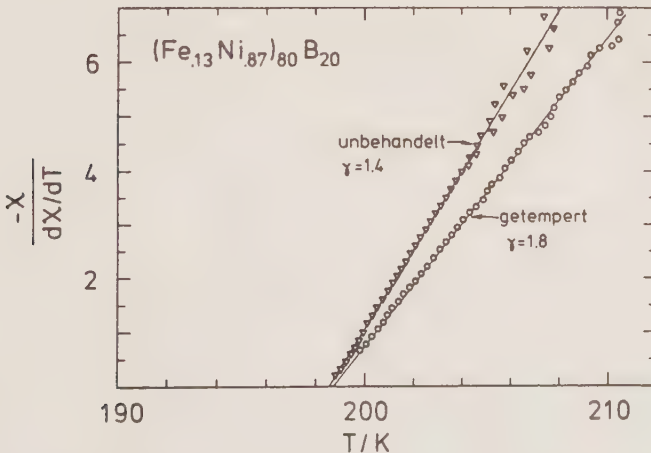


Abb. 24

Fisher-Kouvel Plot : $\chi(T) := -\chi/(d\chi/dT) = 1/\gamma (T-T_C)$
für $(\text{Fe}_{0.13}\text{Ni}_{0.87})_{80}\text{B}_{20}$ im unbehandelten Zustand
und nach dem Anlassen ($T_a = 575 \text{ K}$, $t_a = 5 \text{ h}$).

durch numerische Differentiation von $\ln(x_a)$ nach T aus den Meßkurven (Abb. 22 und 23) gewonnen wurden.

Es ergibt sich ein linearer Verlauf bis zu reduzierten Temperaturen von $t=2 \cdot 10^{-2}$ für die Fe-Ni-B-Proben und Fe-Cr-B nach dem Tempern. Das extrapolierte T_c stimmt für einige Proben im Rahmen der Meßunsicherheit auch mit den aus der Temperaturabhängigkeit der Remanenz abgeschätzten Werten überein (siehe Tabelle 5). Für die getemperte Probe $(\text{Fe}_{.78}\text{Cr}_{.22})_{85}\text{B}_{15}$ ist jedoch der aus den Fisher-Kouvel plots erhaltene Wert von 102 K mit dem aus den Hystereseschleifen $T(J_r = 0) = 98 \text{ K}$ nicht vereinbar. Bei der Probe $(\text{Fe}_{.13}\text{Ni}_{.87})_{80}\text{B}_{20}$ findet man eine deutliche Änderung der Steigung vor und nach dem Tempern. Dies ist insofern verwunderlich, da sich die Ordnungstemperatur durch das Anlassen kaum verschiebt, also eine Änderung des kritischen Verhaltens nicht zu erwarten ist.

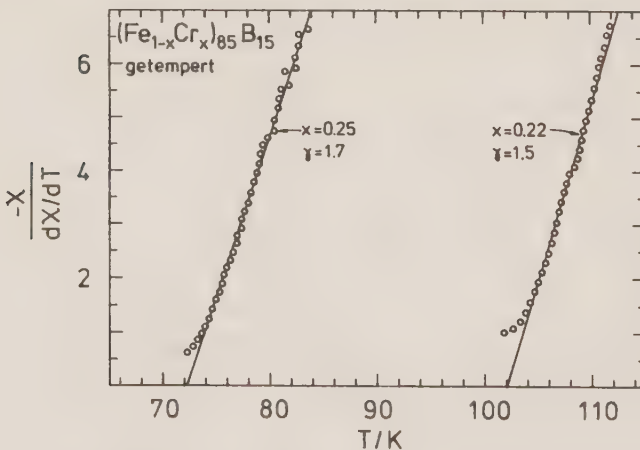


Abb. 25

Fisher-Kouvel Plot : $X(T) := -x / (dx/dT) = 1/\gamma (T - T_c)$

für $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$, $x=0.22$ und 0.25

nach dem Anlassen ($T_a = 575 \text{ K}$, $t_a = 5 \text{ h}$).

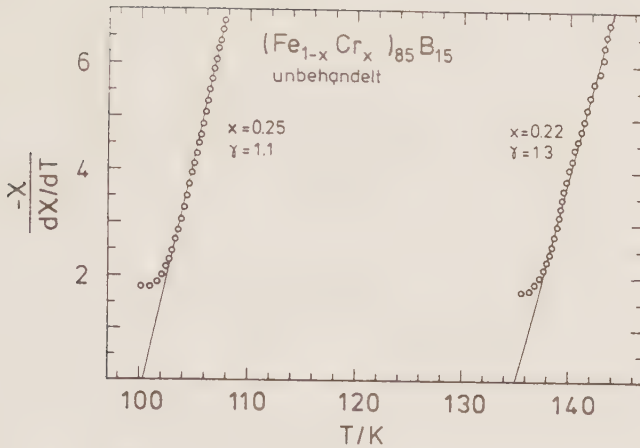


Abb. 26

Fisher-Kouvel Plot : $X(T) := -X/(dX/dT) = 1/\gamma (T - T_c)$

für $(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$, $x=0.22$ und 0.25

im unbehandelten Zustand.

Im unbehandelten Zustand (Abb. 26) ist die Abweichung der aus den Fisher-Kouvel plots bestimmten T_c Werte und den Werten für T_c aus Tab. 5 besonders deutlich. Außerdem ergeben sich hier sehr niedrige Werte für γ , die nicht zu den Werten der Suszeptibilitäts-Exponenten in Metgläsern passen (siehe Tab. 3 und 4).

Zusammenfassend läßt sich damit feststellen, daß offensichtlich die Anfangssuszeptibilität keine geeignete Meßgröße zur Charakterisierung des kritischen Verhaltens ist. Das ist im Prinzip einleuchtend, da die Suszeptibilität, bei sehr kleinen Feldern gemessen, extrem empfindlich auf geringe ferromagnetische Verunreinigungsphasen reagiert.

2.7.2 Nullfeldmethoden

Der nächste Schritt zur Charakterisierung der ferromagnetischen Phasenübergänge sind die Messungen der spezifischen Wärme. Wie im Kapitel 2.6 geschildert wurde, erlaubt die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute ac-Methode im günstigen Fall eine relative Auflösung von $\Delta C/C = 10^{-3}$. Die absolute Größe der spezifischen Wärme ist mit diesem Verfahren nicht zu bestimmen, sondern müßte, z.B. mit Hilfe einer adiabatischen Methode, bei einer bestimmten Temperatur entsprechend angepaßt werden. Die absolute Größe der spezifischen Wärme ist aber für die Fragestellung der vorliegenden Arbeit nicht von Bedeutung.

Aus der Abbildung 27 ist zu ersehen, daß keine der Proben im Rahmen der Auflösung eine erkennbare Anomalie am Phasenübergang zeigt. Das ist eine wichtige Beobachtung, die im Prinzip den Trend fortsetzt, der sich in der Literatur bereits bei den weniger verdünnten Proben abzeichnet (s. Abschnitt 2.1, Abb.13).

Für den Phasenübergang ergeben sich daraus bedeutsame Konsequenzen. Zum einen kann die Ursache dafür eine noch zu geringe Auflösung der Messung sein, sodaß die eventuell sehr kleine Anomalie nicht zu erkennen ist. Diese Möglichkeit deckt sich mit der Beobachtung in anderen Systemen, daß die Amplitude dieser Anomalie in der spezifischen Wärme mit der Verdünnung für $x \rightarrow x_C$ sehr stark abnimmt, wobei hier zusätzlich das Fe-Moment und damit die magnetische Entropieänderung am Phasenübergang kleiner wird. Man muß aber ebenfalls in Erwägung ziehen, wie das vielfach in der Literatur diskutiert wird, daß es sich hier um keinen normalen Phasenübergang im thermodynamischen Sinne handelt, sondern das System magnetisch heterogen ist und besser durch eine T_C -Verteilung zu beschreiben ist. Auf diesen Punkt werde ich im Verlauf der späteren Diskussion noch einmal zurückkommen.

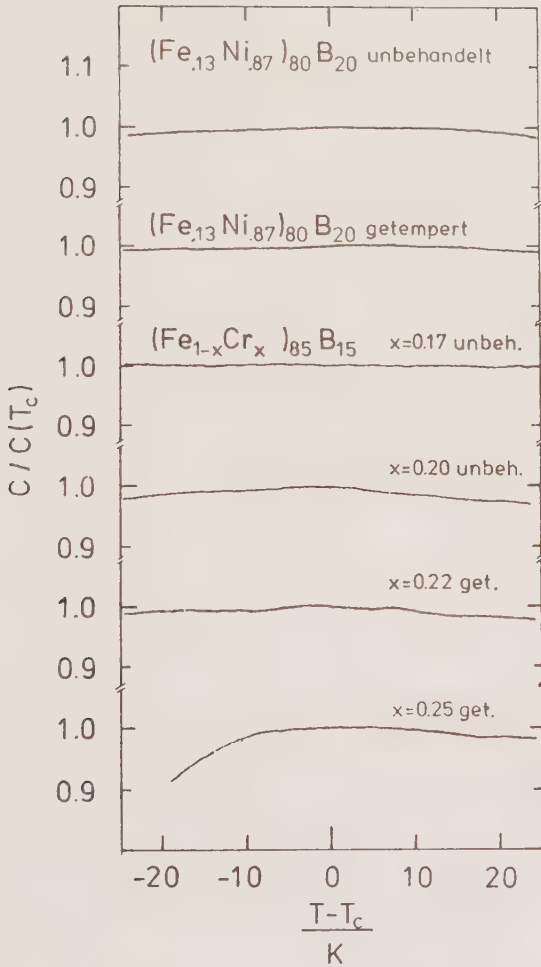


Abb. 27

Relative spezifische Wärme $C(T - T_c)/C(T_c)$ für einige Proben

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ und $(\text{Fe}_{.13}\text{Ni}_{.87})_{80}\text{B}_{20}$.

Die Zusammensetzung und der Probenzustand sind angegeben.

Eine weitere zur Charakterisierung des Phasenübergangs nützliche Methode ist die Ableitung des elektrischen Widerstands nach der Temperatur. Nach der Theorie von Fisher und Langer /73/ führt die Streuung der Leitungselektronen an kritischen Fluktuationen zu einer Spitze in $d\rho/dT$, die dem Verhalten des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme entspricht. Wenn auch die quantitative Auswertung dieser Meßgröße mit der Beziehung $d\rho/dT \propto C_{\text{mag}}$ umstritten ist /74/, sollte doch die Lage der Spitze ein gutes Maß für die Ordnungstemperatur sein. Die in Abb. 28 dargestellte Temperaturabhängigkeit von $1/\rho \cdot d\rho/dT$ für die FeNiB Probe stimmt im paramagnetischen und ferromagnetischen Bereich gut mit den Ergebnissen anderer Autoren überein /75/.

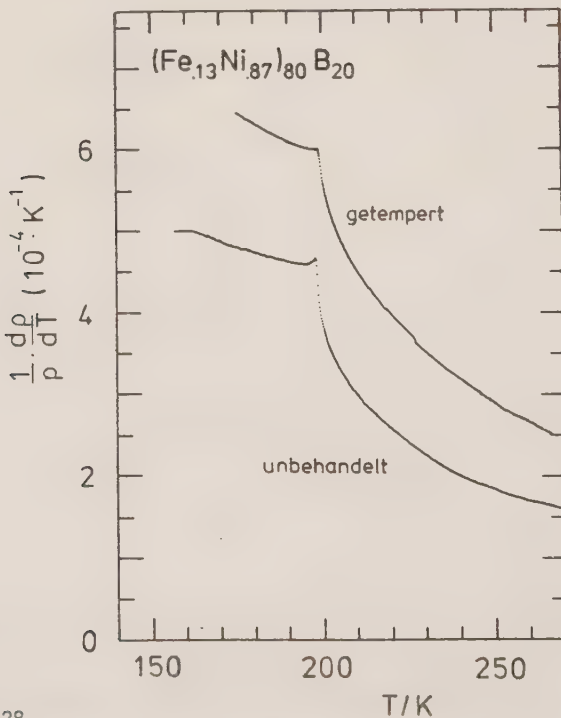


Abb. 28

Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands $1/\rho \cdot d\rho/dT$ für $(\text{Fe}_{.13}\text{Ni}_{.87})_{80}\text{B}_{20}$ als Funktion der Temperatur im unbehandelten und im getemperten Zustand ($T_a = 575 \text{ K}$, $t_a = 5 \text{ h}$).

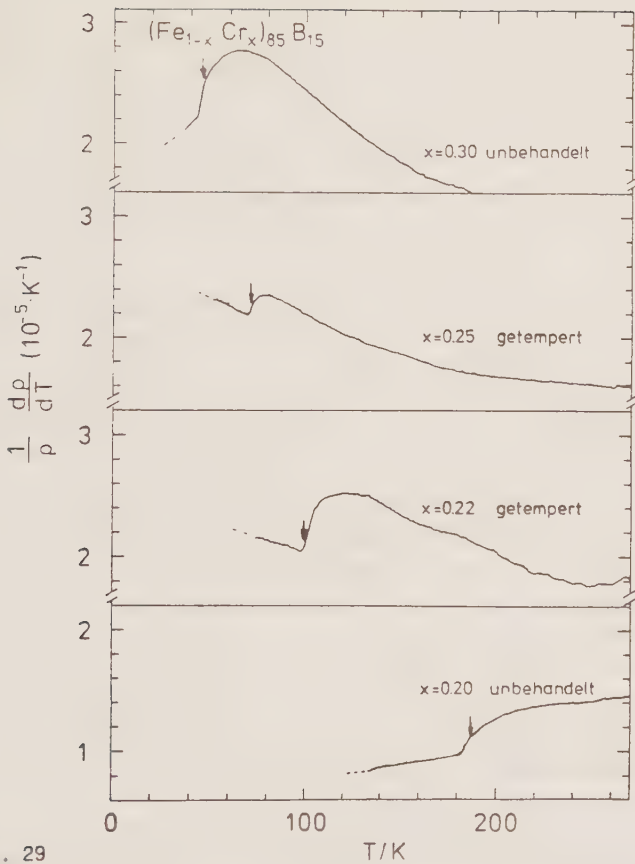


Abb. 29

Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands $1/\rho \cdot d\rho/dT$ für $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ als Funktion der Temperatur.

Angegeben ist jeweils die Cr-Konzentration und der Probenzustand.

Die Pfeile markieren die aus Abb. 18 und 20 abgeschätzten Werte für T_c .

Das sehr hohe Auflösungsvermögen des in Abschnitt 2.6 beschriebenen Verfahrens erlaubt es, das theoretisch erwartete Maximum in $d\rho/dT$ genau zu lokalisieren. Die Position des Maximums korreliert gut mit den aus den Hystereseschleifen abgeschätzten Werten für die Ordnungstemperatur. Völlig anders ist das Verhalten der Proben aus dem

FeCrB-System. $d\varphi/dT$ zeigt kein Maximum bei T_C , sondern eine steile Flanke (Abb. 29). Die Curie-Temperaturen aus Tabelle 5 liegen jeweils in der Nähe der stärksten Krümmung der Kurven in der Mitte der Flanke (Pfeile in Abb. 29). Der wohldefinierte Knickpunkt der Kurven stimmt etwa mit der Position des Hopkinsonmaximums überein, liegt also im ferromagnetischen Bereich.

Das Verhalten der FeCrB-Proben ist sehr Überraschend und meines Wissens in der Literatur noch nicht bekannt. Offensichtlich gibt es keinen magnetischen Streubeitrag durch Ankopplung an kritische Fluktuationen. Es ist zu vermuten, daß andere Mechanismen wie z.B. magnetische Aufspaltung der Leitungsbänder oder magnetoelastische Effekte die Stufe in $d\varphi/dT$ hervorbringen. Die Korrelation des Knickpunktes in $d\varphi/dT$ mit dem Hopkinsonmaximum der Suszeptibilität weist auf einen wesentlichen Beitrag der Anisotropie hin.

Zusammenfassend zu diesem Abschnitt sei betont, daß die Messungen in kleinen externen Feldern darauf hindeuten, daß die metallischen Gläser keinen einfachen ferromagnetischen Phasenübergang zeigen. Im System FeCrB läßt sich weder in der spezifischen Wärme noch in der Ableitung des elektrischen Widerstands nach der Temperatur die Ausbildung kritischer Fluktuationen bei einer wohldefinierten Curie-temperatur nachweisen. Nur im System FeNiB deuten sich kritische Fluktuationen durch die Spitze in $d\varphi/dT$ schwach an.

Tabelle 5: Curie-Temperaturen aus den Messungen bei kleinen Magnetfeldern und bei Null-Feld.
 (+) gute Abschätzung (-) nicht gut geeignet
 Bei den FeCrB Proben korreliert der Knickpunkt in dp/dT gut mit dem Hopkinsonmaximum, liegt also im ferromagnetischen Bereich.

Probe	Ordnungstemperatur/K			
	Methode	Remanenz (+)	Suszeptibilität Fisher-Kouvel (-)	dp/dT
$(Fe_{1-x}Cr_x)_{85}B_{15}$ $x = 0.17$ unbehandelt $x = 0.20$ unbehandelt $x = 0.20$ getempert $x = 0.22$ unbehandelt $x = 0.22$ getempert $x = 0.25$ unbehandelt $x = 0.25$ getempert $x = 0.30$ unbehandelt $x = 0.30$ getempert		232.4 ± 0.6	235.2 ± 0.4	225.8 ± 0.8 (-)
		187.3 ± 0.7	190.9 ± 0.8	182.4 ± 0.8 (-)
		157.5 ± 0.5	159.3 ± 0.6	-
		132.8 ± 0.4	135.1 ± 0.4	-
		98.4 ± 0.6	102.0 ± 0.3	99.5 ± 0.5 (-)
		97.0 ± 0.7	100.2 ± 0.5	-
		72.2 ± 0.4	72.2 ± 0.4	70.8 ± 0.6 (-)
		-	46.0 ± 0.7	44.4 ± 0.5 (-)
		27.0 ± 0.8	28.4 ± 0.7	-
$(Fe_{0.13}Ni_{0.87})_{80}B_{20}$ unbehandelt getempert		198.4 ± 0.3	198.5 ± 0.2	197.9 ± 0.3 (+)
		199.6 ± 0.5	198.7 ± 0.3	199.0 ± 0.4 (+)

2.7.3 Messungen in hohen Feldern

Im folgenden Abschnitt werden die Messungen $M(H,T)$ in höheren Feldern vorgestellt und das Verhalten mit Hilfe von "Modified Arrott-Plots" und Skalenanalyse untersucht. Die Proben wurden im Zustand direkt nach der Herstellung und nach dem Anlassen vermessen. Metallurgisch ist der Zustand nach dem Anlassen homogener und man kann auf diese Weise den Einfluß der Homogenität auf das Skalenverhalten prüfen.

Um das Verhalten am Phasenübergang zu studieren, wurde die isotherme Magnetisierung in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld in der Nähe der Ordnungstemperatur gemessen. Bei endlichen Proben ist eine Korrektur des als homogen angenommenen entmagnetisierenden Feldes notwendig. Er beträgt bei der verwendeten Probengeometrie $7.5 \cdot 10^{-3}$ (SI-Einheiten, s. Kap. 2.6). Im ferromagnetischen Bereich ist die Messung zu kleinen Feldstärken durch Domänenbildung begrenzt. Diese Effekte spielen für $H < 8 \cdot 10^3$ A/m eine Rolle. Bei Verwendung eines zeitlich veränderlichen Magnetfeldes setzt die Gegeninduktivität der supraleitenden Feldspule einer genauen Bestimmung des Feldes aus dem Spulenstrom eine Grenze. Bei $T < T_c$ liegt daher die untere Grenze für das Feld bei $1.5 \cdot 10^4$ A/m. Für $T > T_c$ können bei veränderlichem Feld ebenfalls nur Messungen für $H > 1.5 \cdot 10^4$ A/m zur Auswertung benutzt werden, während bei statischem Feld auch im Restfeld des Magneten von $6 \cdot 10^3$ A/m, das durch den Reststrom der Stromquelle gegeben ist, gemessen werden kann.

Abb.30 zeigt ein Beispiel für die Isothermen der Probe $(Fe_{.90}Cr_{.20})_{85}B_{15}$. Sie sind nur im Bereich kleiner Feldstärken stark gekrümmt. Der Verlauf der Kurven ist sehr ähnlich für $T < T_c$ und $T > T_c$, was den großen Beitrag der vom Feld induzierten Magnetisierung deutlich macht.

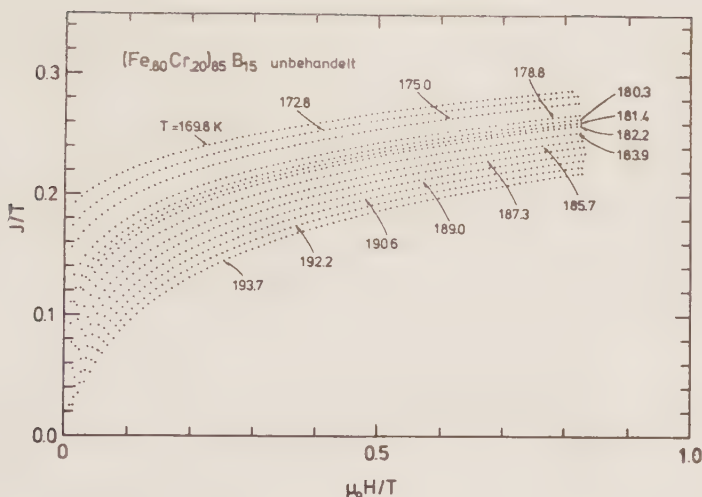


Abb. 30

Isotherme Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes von $(\text{Fe}_{.80}\text{Cr}_{.20})_{85}\text{B}_{15}$ im unbehandelten Zustand.

Um mit Hilfe dieser Isothermen das kritische Verhalten zu analysieren, bieten sich zwei Verfahren an. Aus Gründen, die später noch klar werden, beschränkt sich die Auswertung im Rahmen dieser Arbeit auf die Bestimmung effektiver Exponenten. Man kann nun zum einen direkt versuchen, eine Skalenanalyse durchzuführen, d.h. man trägt $H/|t|^{\beta\delta}$ gegen $M/|t|^{\beta}$ auf, wobei $t := (T - T_c)/T_c$ die reduzierte Temperatur bezeichnet, und variiert die Parameter T_c , β und δ solange, bis sich ein möglichst guter Überlapp der Isothermen ergibt. Bei der richtigen Wahl der Parameter sollten dann alle Punkte für $T < T_c$ auf dem einen Ast und alle Punkte für $T > T_c$ auf dem anderen Ast der Skalenfunktion liegen. Eine äquivalente Darstellung liefert die Beziehung:

$$(2.27) \quad H/|t|^{(\beta+\gamma)} = f_{\pm}(m/|t|^{\beta})$$

oder

$$(2.28) \quad m^2/|t|^{2\beta} = f_{\pm}((H/m)/|t|^{\gamma})$$

Diese Methode setzt aber gute Schätzwerte für die Ordnungstemperatur und die kritischen Exponenten voraus und impliziert ferner die Existenz eines wohldefinierten Phasenübergangs. Daher wurde in dieser Arbeit zunächst ein anderes Verfahren benutzt.

Trägt man die Magnetisierung und das Feld doppelt logarithmisch gegeneinander auf, so zeigen die Isothermen für $T < T_c$ bei kleinen Feldstärken eine Krümmung nach oben und für $T > T_c$ eine Krümmung nach unten. Die kritische Isotherme sollte mit der Beziehung $M = H^{1/\delta}$ eine Gerade mit der Steigung $1/\delta$ ergeben.

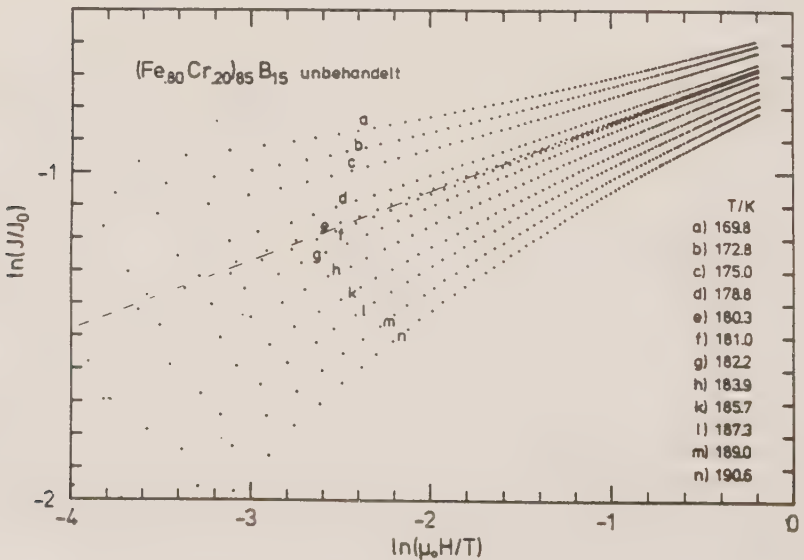


Abb. 31

log(M) als Funktion von log(H) einer Probe
(Fe_{0.80}Cr_{0.20})₈₅B₁₅ im unbehandelten Zustand.

Aus der Kurvenschar in Abb. 31 läßt sich ablesen, daß demnach die kritische Temperatur zwischen $T = 180 \text{ K}$ und $T = 181 \text{ K}$ liegen müßte. Aus Abb. 18 wurde aber abgeleitet, daß für die Ordnungstemperatur gelten muß $T \geq 187 \text{ K}$. Bei 181 K erhält man aus Abb. 18 bereits eine Magnetisierung von 0.03 T , was ca 10% der Sättigungsmagnetisierung entspricht. Würde man also die Punkte aus den Messungen der Hystereseschleifen mit in Abb. 31 eintragen, so wäre der Verlauf der Isothermen bei 181 K nicht mehr linear, sondern bei sehr kleinen Feldern aufwärts gekrümmt.

Mit dem von Arrott und Noakes /76/ vorgeschlagenen Verfahren erhält man eine weitere Methode zur Bestimmung der Ordnungstemperatur. Dazu wird mit geschätzten Werten für β und γ $m^{1/\beta}$ gegen $(H/m)^{1/\gamma}$ aufgetragen und das Paar von Exponenten gesucht, für das die sogenannten "Modified Arrott-Plots" in der Nähe von T_c einen möglichst linearen

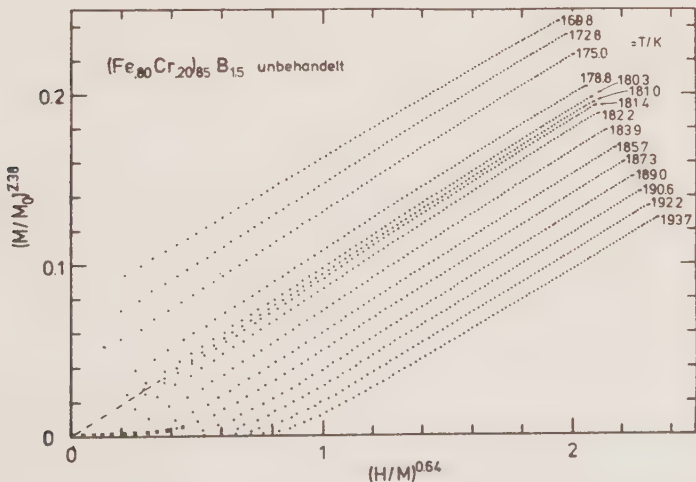


Abb. 32

Modified Arrott Plots für $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20})_{85}\text{B}_{15}$ im unbehandelten Zustand. Angegeben ist die Temperatur der betreffenden Isotherme.

Gestrichelte Linie: Extrapolation nach $M_s = 0$ aus dem Bereich $H > 1.5 \cdot 10^4 \text{ A/m}$.
Kreuze geben den Verlauf der Isothermen bei sehr kleinen Feldstärken aus Hysteresemessungen wieder.

Verlauf zeigen. Dies ist mit den Exponenten $\beta = 0.42$ und $\gamma = 1.56$ für die Probe ($\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}$)_{85B15} in Abb. 32 der Fall. Die Extrapolation des Kurvenverlaufs nach $H \rightarrow 0$ ergibt hier wiederum eine spontane Magnetisierung $M = 0$ für $T = 181$ K. Abb. 18 zeigt aber, daß die Magnetisierung tatsächlich erst bei 187 K verschwindet. Die Fortsetzung der Isothermen in Abb. 32 zu kleinen Feldern ergibt also einen stark gekrümmten Verlauf, der hier durch die Kreuze angedeutet ist.

Das Standardverfahren ist, die spontane Magnetisierung und die Nullfeld-Suszeptibilität durch Extrapolation auf die entsprechenden Achsen zu bestimmen. Zu beachten ist dabei, daß die Extrapolation nicht dem realen Verlauf der Meßwerte bei kleinen Feldern folgt, sondern nur den linearen Teil bei höheren Feldern fortsetzt, also eigentlich hypothetisch ist. Da die wahren Meßwerte bei kleinen Feldern völlig anders verlaufen, stellt diese Art der Extrapolation keine kleine Korrektur dar, sondern liefert qualitativ ein ganz anderes Verhalten, als es dem wirklichen Verhalten von χ_0 entspricht. Inwieweit dieses Verfahren gerechtfertigt ist, muß später noch eingehend diskutiert werden.

In Abb. 33 sind die extrapolierten Werte für χ_0 und m_s doppelt logarithmisch gegen $t = (T - T_C)/T_C$ aufgetragen. Aus den Bildern entnimmt man für die Temperaturabhängigkeit der extrapolierten Nullfeld-Suszeptibilität ein Potenzgesetz $\chi \propto t^{-\gamma}$ mit einem Exponenten $\gamma = 1.56$ und für die hypothetische spontane Magnetisierung $m_s \propto t^\beta$ mit einem Exponenten $\beta = 0.40$. Der entscheidende Test für die so gefundenen Werte für die Ordnungstemperatur und die Exponenten ist die Darstellung der Meßdaten in Skalenplots. Tatsächlich kommen die Meßpunkte aller Isothermen in dieser Darstellung gut zur Deckung (Abb. 34). Nach herrschender Meinung gilt das Skalieren der Daten in der hier gefundenen Qualität als Beweis für die Existenz eines wohldefinierten Phasenübergangs und die richtige Wahl der Exponenten.

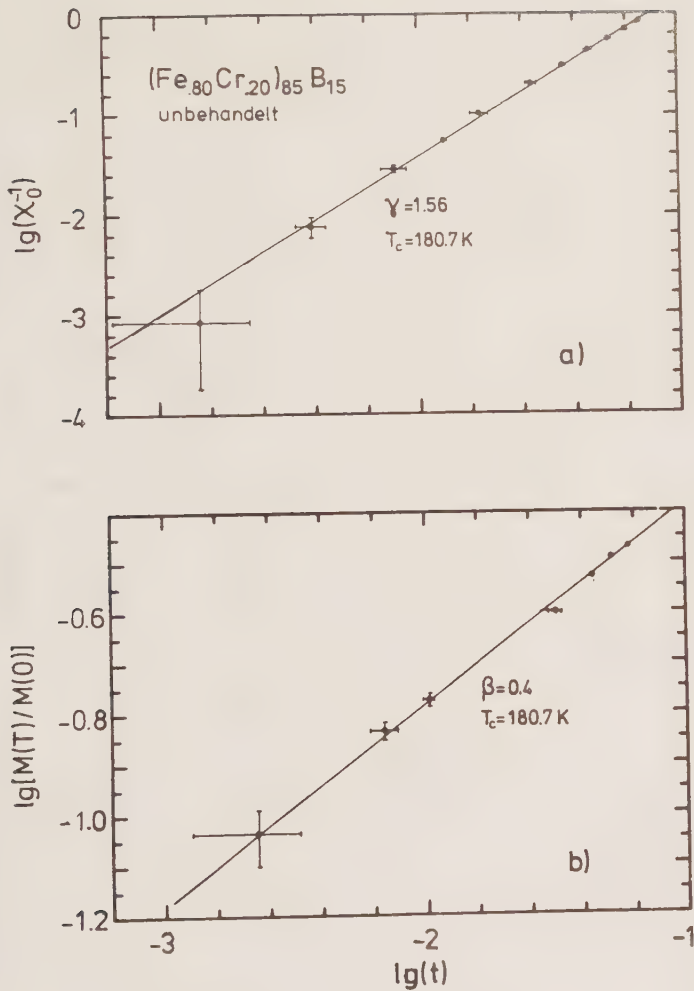


Abb. 33

- a) Aus den modified Arrott Plots extrapolierte spontane Magnetisierung als Funktion der reduzierten Temperatur in logarithmischer Darstellung.
- b) Aus den modified Arrott Plots extrapolierte Nullfeld-Suszeptibilität als Funktion der reduzierten Temperatur in logarithmischer Darstellung.

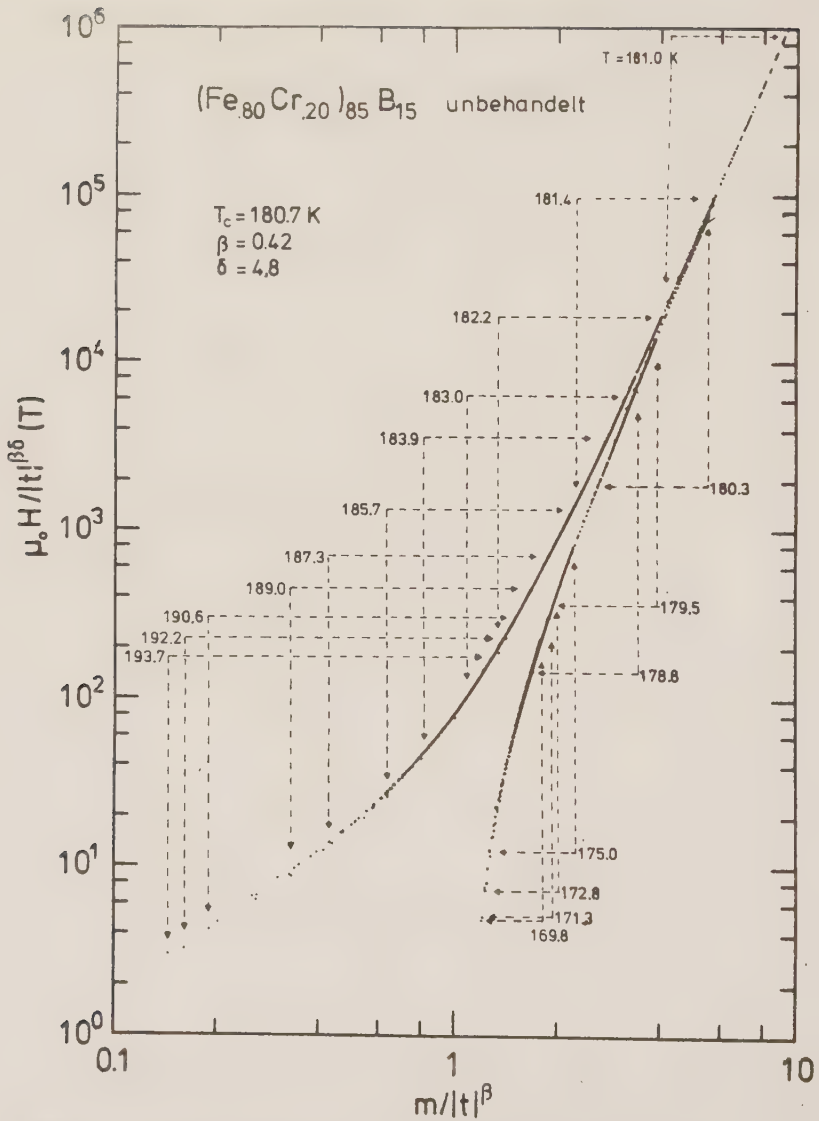


Abb. 34

Skalenverhalten $H/|t|^{\beta\delta} = f(m/|t|^{\beta})$ mit $T_c = 180.7 \text{ K}$, $\beta = 0.42$, $\delta = 4.8$ einer Probe $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20})_{85}\text{B}_{15}$ im unbehandelten Zustand.

Die Pfeile kennzeichnen den Bereich, den eine Magnetisierungsisotherme bei der angegebenen Temperatur überstreicht.

Eine ähnlich gute Darstellung findet man, wie in den Bildern 35 und 36 gezeigt, mit leicht modifizierten Exponenten in einem engen Bereich um T_c . Die sich daraus ergebende Unsicherheit für die Ordnungstemperatur und die Exponenten ist in Tabelle 6 mit angegeben. Betont sei an dieser Stelle,

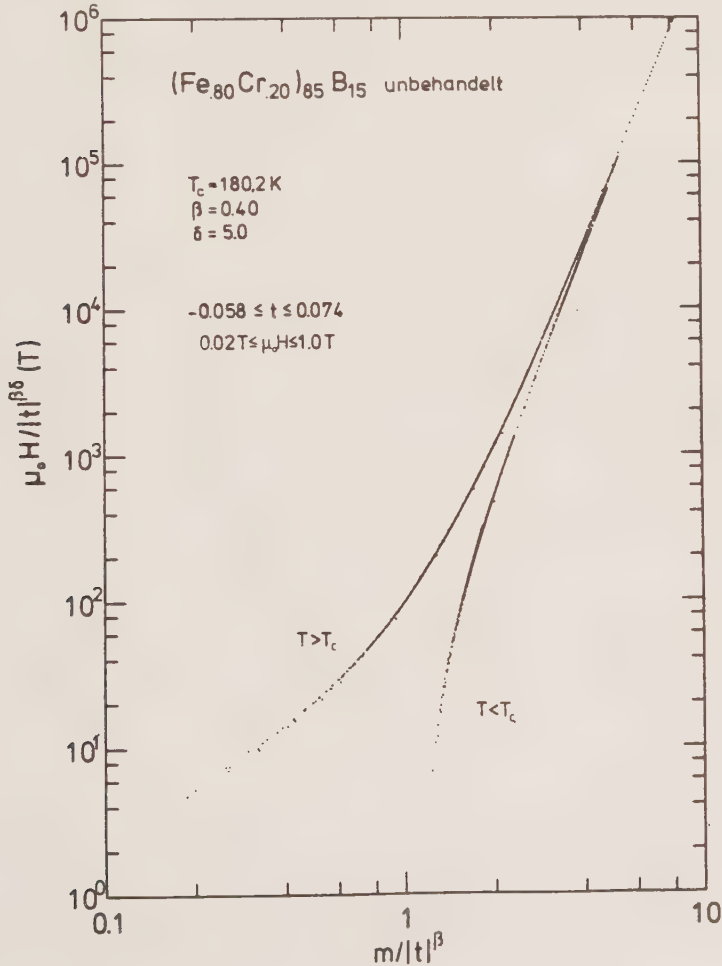


Abb. 35

Skalenverhalten $H/|t|^{8\delta} = f_{\pm}(m/|t|^\beta)$ mit $T_c = 180.2\text{ K}$, $\beta = 0.40$, $\delta = 5.0$ einer Probe $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20})_{85}\text{B}_{15}$ im unbehandelten Zustand. Es sind dieselben Meßwerte eingezeichnet, wie in Abb. 34

daß zu einem wesentlich kleineren Wert für die Curie-Temperatur, z.B. 187 K, wie aus Abb. 18 ermittelt, kein Satz von Exponenten gefunden werden kann, der ein ähnlich gutes Skalenverhalten liefert. Das bedeutet gleichzeitig, daß die Werte aus den Messungen bei kleinen Feldern in keinem Fall vernünftig skalieren.

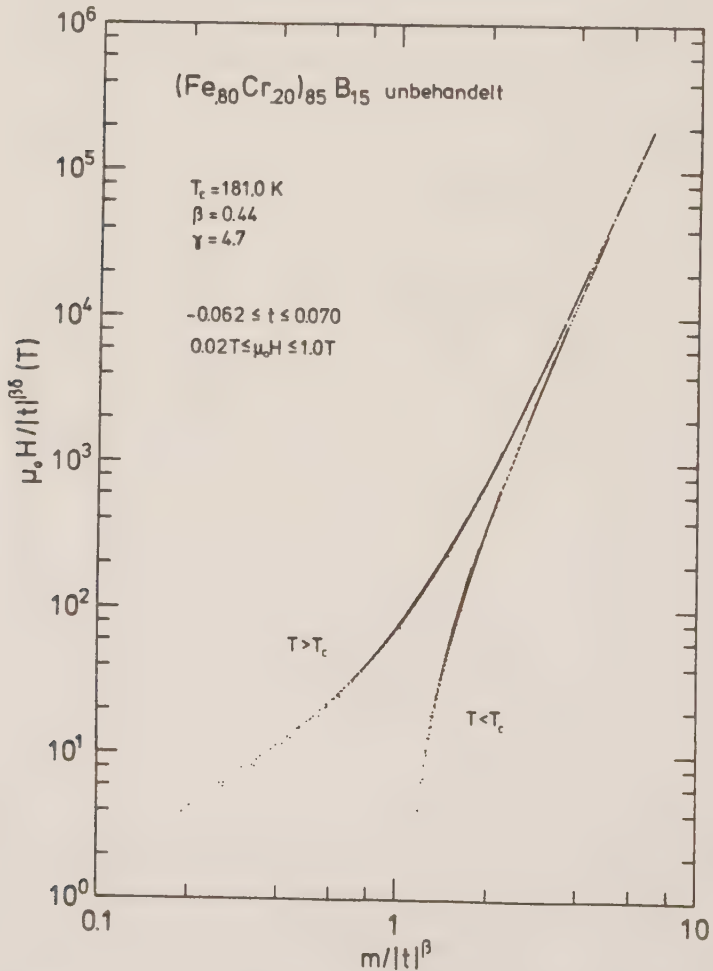


Abb. 36

Skalenverhalten $H/|t|^{\beta\delta} = f_{\pm}(m/|t|^{\beta})$ mit $T_c = 181.0 \text{ K}$, $\beta = 0.44$, $\delta = 4.7$ einer Probe $(\text{Fe}_{.80}\text{Cr}_{.20})_{85}\text{B}_{15}$ im unbehandelten Zustand.

Es sind dieselben Meßwerte eingezeichnet, wie in Abb. 34

Als nächstes soll die Probe $(\text{Fe}_{0.78}\text{Cr}_{0.22})_{85}\text{B}_{15}$, untersucht im getemperten Zustand, diskutiert werden. Aus den Messungen in kleinen Feldern war deutlich geworden, daß sich nach dem Anlassen der Proben ein magnetisch homogenerer Zustand ausbildet. Die Magnetisierungs-Isothermen dieser Probe wurden ebenfalls mit dem im vorangegangenen Abschnitt geschilderten Verfahren analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in den folgenden Bildern (37 bis 39) dargestellt.

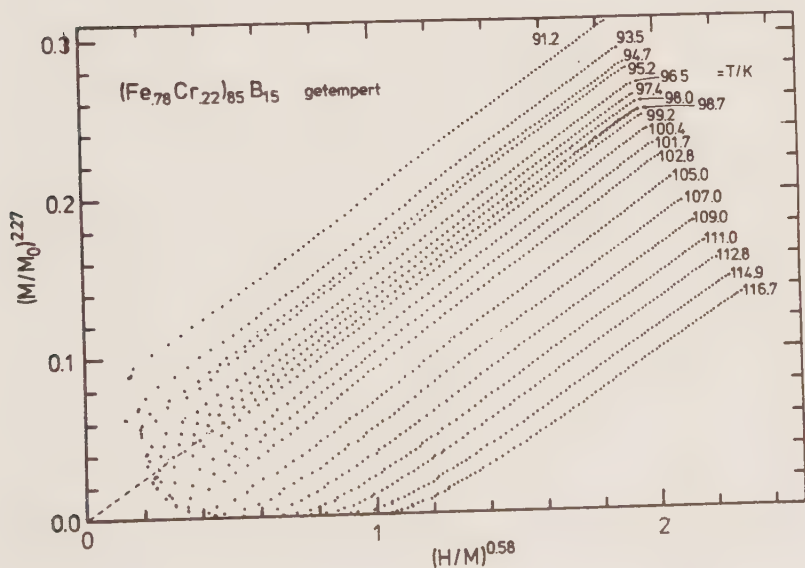


Abb. 37

Modified Arrott Plots für $(\text{Fe}_{0.78}\text{Cr}_{0.22})_{85}\text{B}_{15}$ nach dem Anlassen ($T_a = 575$ K, $t_a = 5$ h). Angegeben sind die Temperaturen der Isothermen. Gestrichelte Linie: Extrapolation nach $M_s = 0$ aus dem Bereich $H > 1.5 \cdot 10^4$ A/m.

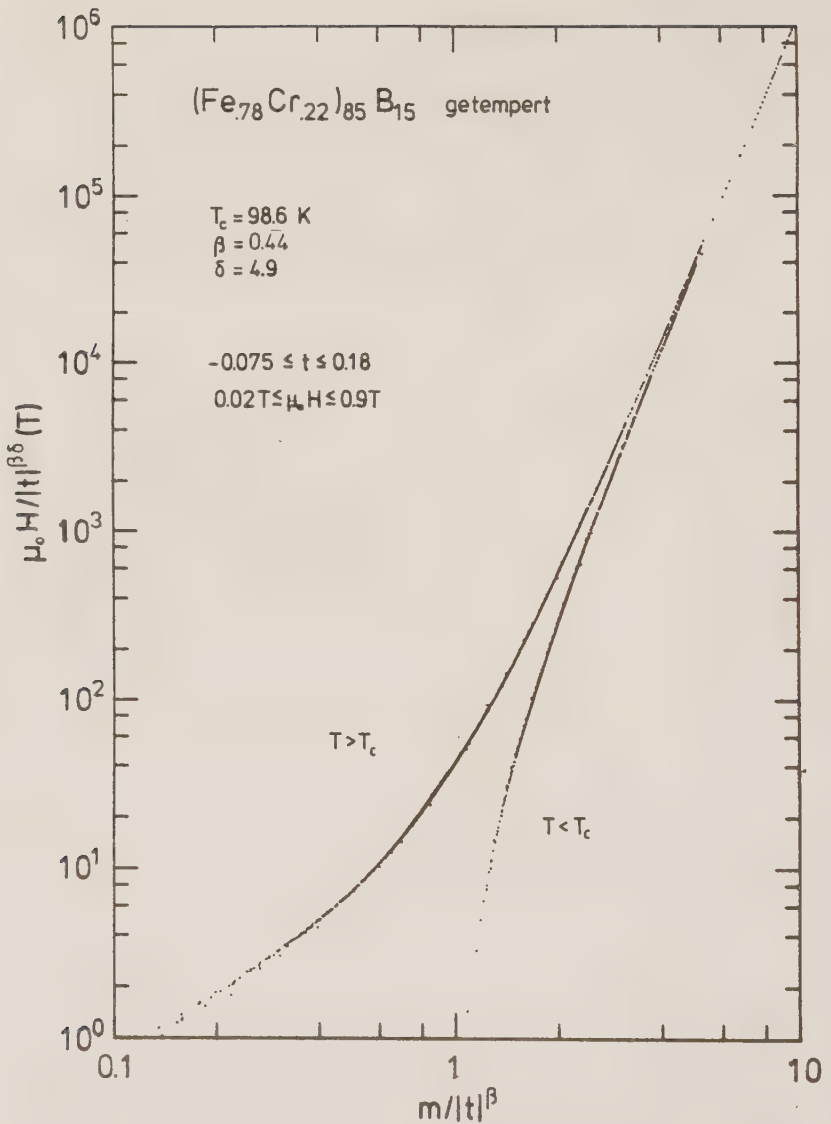


Abb. 38

Skalenverhalten $H / |t|^{\beta \delta} = f_{\pm}(m / |t|^{\beta})$ mit $T_c = 98.6 \text{ K}$, $\beta = 0.44$, $\delta = 4.9$ einer Probe $(\text{Fe}_{0.78}\text{Cr}_{0.22})_{85}\text{B}_{15}$ nach dem Anlassen ($T_a = 575 \text{ K}$, $t_a = 5 \text{ h}$). Dargestellt sind 19 Isothermen im Bereich $-7.5 \cdot 10^{-2} \leq t \leq 1.8 \cdot 10^{-1}$ und $0.02 T \leq \mu_0 H \leq 0.9 T$

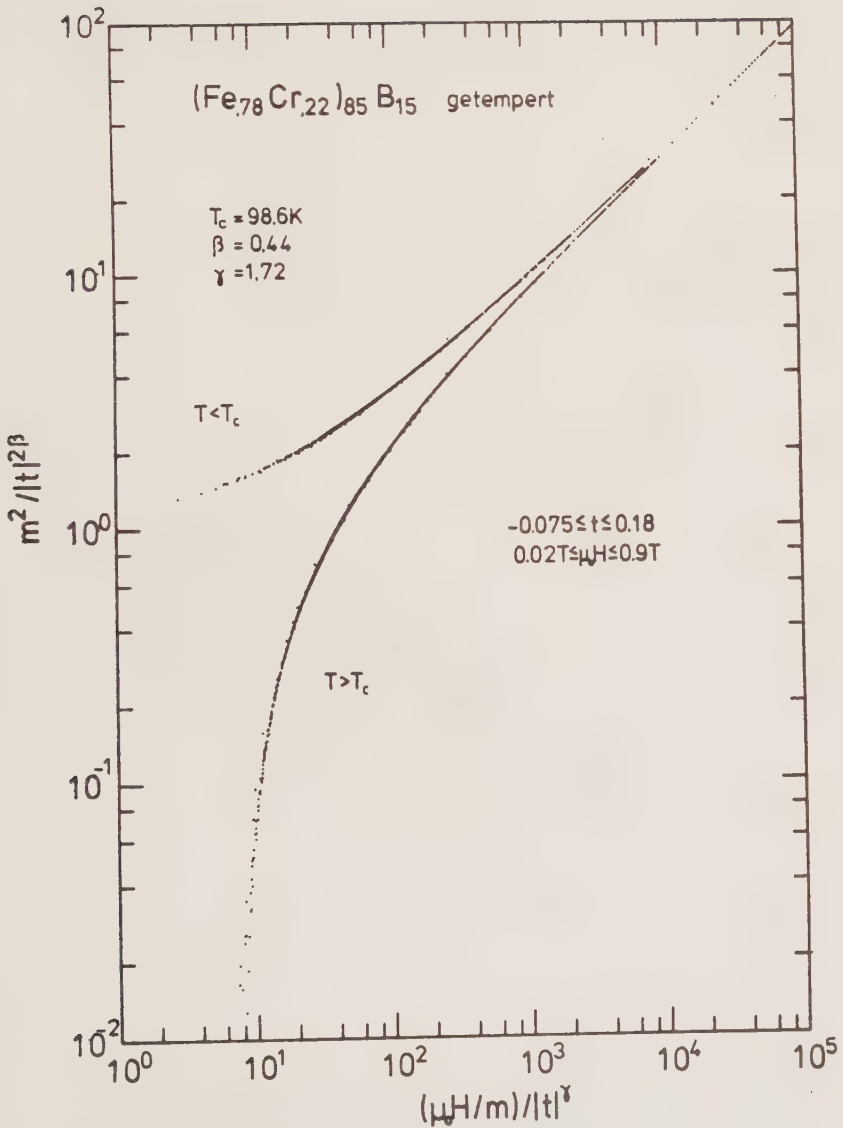


Abb. 39

Skalenverhalten $m^2/|t|^{2\beta} = f_{\pm}((H/m)/|t|^\gamma)$ mit $T_c = 98.6\text{ K}$, $\beta = 0.44$, $\gamma = 1.72$ einer Probe $(\text{Fe}_{.78}\text{Cr}_{.22})_{85}\text{B}_{15}$ nach dem Anlassen ($T_a = 575\text{ K}$, $t_a = 5\text{ h}$). Es sind die selben Meßwerte eingezeichnet, wie in Abb. 38

Der Skalentest liefert einen Wert für T_c von 98.6 ± 0.5 K, der in diesem Fall im Rahmen der Meßunsicherheit mit dem Wert von 98 K aus den Messungen bei kleinen Feldern übereinstimmt. Für die Exponenten erhält man $\delta = 4.9$, $\beta = 0.44$ und $\gamma = 1.7$.

Die Probe $(\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_{85}\text{B}_{15}$ zeigt aber in den Messungen bei hohen Feldern wieder ein nicht konsistentes Verhalten mit den Ergebnissen aus Abschnitt 2.7.1 (Abb. 40 und 41).

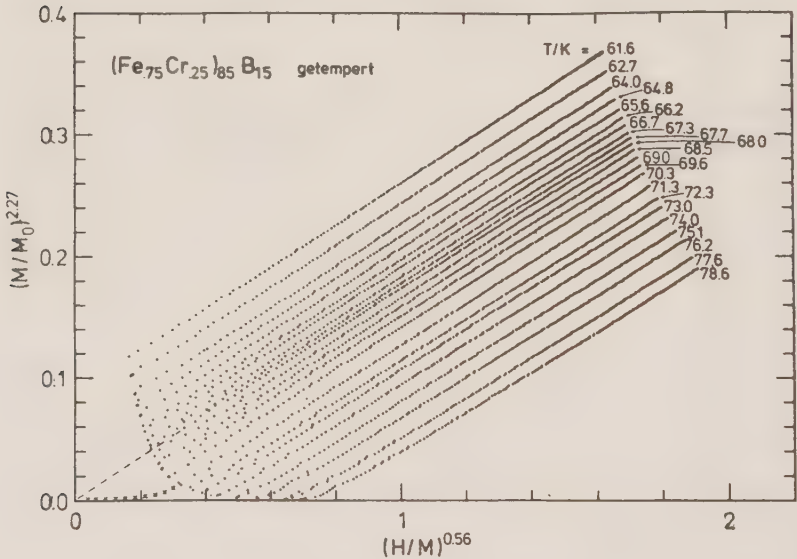


Abb. 40

Modified Arrott Plots für $(\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_{85}\text{B}_{15}$ nach dem Anlassen ($T_a = 575$ K, $t_a = 5$ h). Angegeben sind die Temperatur der Isothermen. Gestrichelte Linie: Extrapolation nach $M_s = 0$ aus dem Bereich $H > 1.5 \cdot 10^4$ A/m. Kreuze geben den Verlauf der Isotherme $T = 71.3$ K bei sehr kleinen Feldstärken aus Hysteresemessungen wieder.

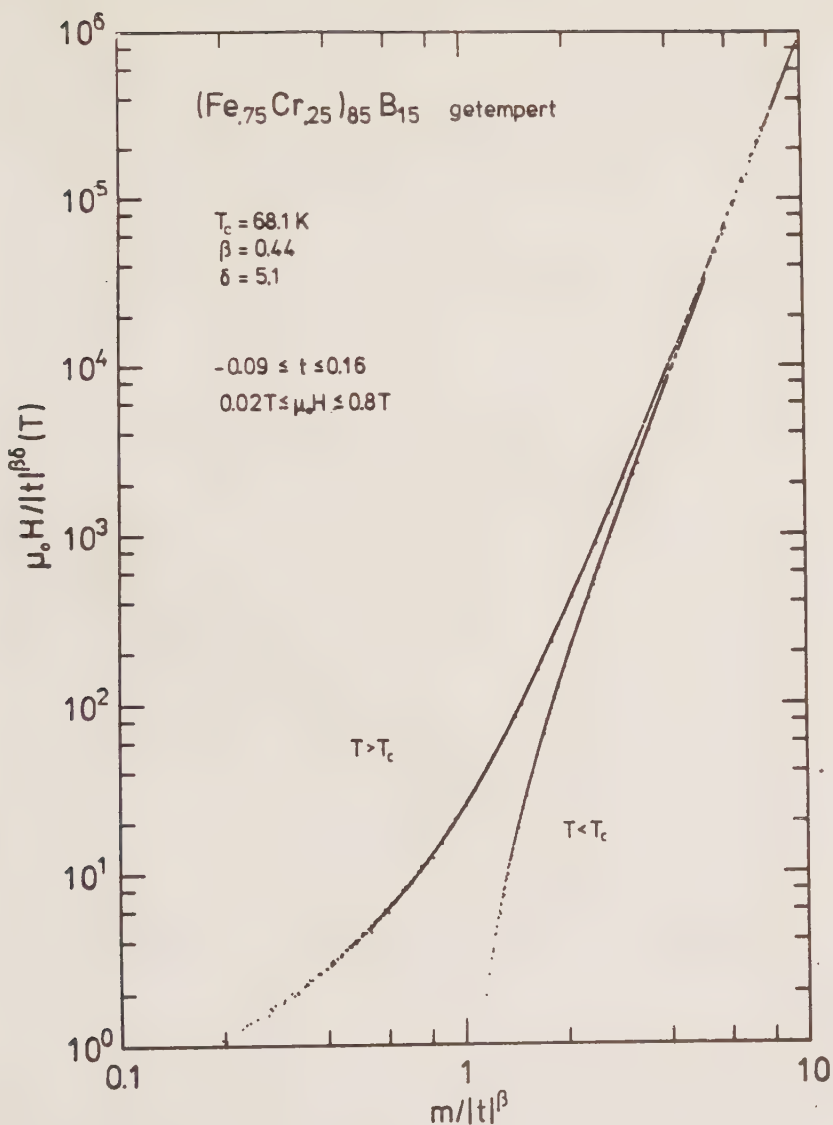


Abb. 41

Skalenverhalten $H/|t|^{\beta\delta} = f_{\pm}(m/|t|^{\beta})$ mit $T_c = 68.1 \text{ K}$, $\beta = 0.44$, $\delta = 5.1$ einer Probe (Fe_{0.75}Cr_{0.25})₈₅B₁₅ nach dem Anlassen ($T_a = 575 \text{ K}$, $t_a = 5 \text{ h}$). Dargestellt sind 23 Isothermen im Bereich $-0.09 \leq t \leq 0.16$ und $0.02 T \leq \mu_0 H \leq 0.8 T$.

Abermals findet man gutes Skalenverhalten mit ähnlichen Exponenten wie für die anderen Proben ($\delta=5.1$, $\beta=0.44$). Das mit den Skalenplots verträgliche $T_c = 68$ K liegt aber im ferromagnetischen Bereich $T \leq 74$ K aus Abb. 20.

Ähnliches gilt für die Probe $(\text{Fe}_{0.70}\text{Cr}_{0.30})_{85}\text{B}_{15}$ im frisch hergestellten Zustand.

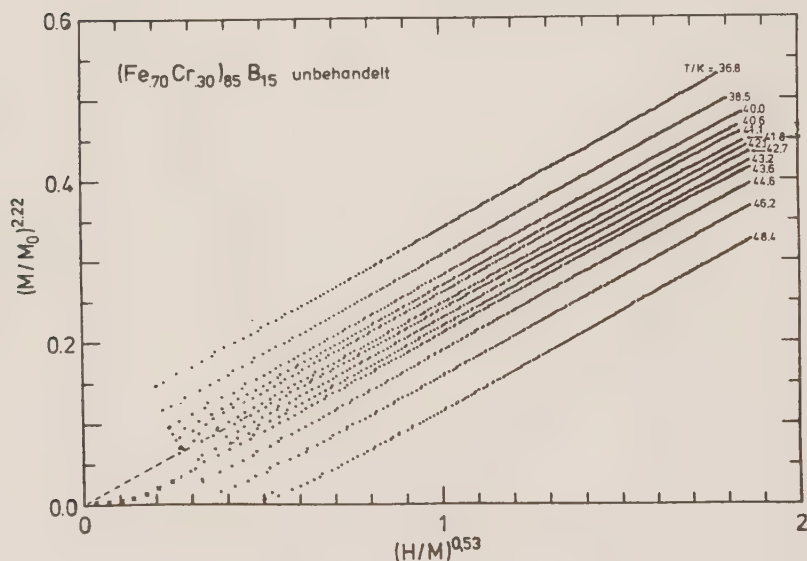


Abb. 42

Modified Arrott Plots für $(\text{Fe}_{0.70}\text{Cr}_{0.30})_{85}\text{B}_{15}$ im unbehandelten Zustand. Angegeben ist die Temperatur der betreffenden Isotherme.

Gestrichelte Linie: Extrapolation nach $M_s = 0$ aus dem Bereich $H \cdot 1.5 \cdot 10^4$ A/m
Kreuze geben den Verlauf der Isotherme $T = 43.6$ K bei sehr kleinen Feldstärken aus Hysteresemessungen wieder.

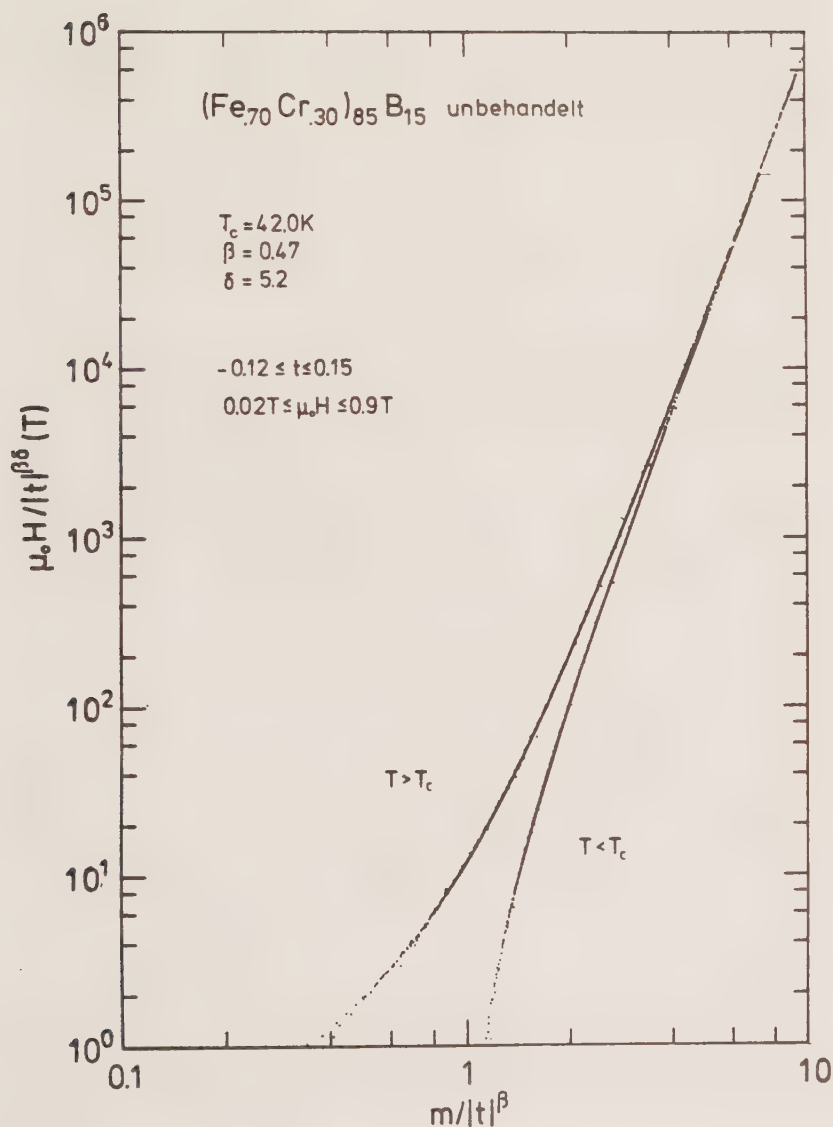


Abb. 43

Skalenverhalten $H/|t|^{\beta\delta} = f_{\pm}(m/|t|^{\beta})$ mit $T_c = 42.0\text{ K}$, $\beta = 0.47$, $\delta = 5.2$ einer Probe $(\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{30})_{85}\text{B}_{15}$ im unbehandelten Zustand.

Dargestellt sind 26 Isothermen im Bereich $-0.12 \leq t \leq 0.15$

und $0.02\text{ T} \leq \mu_0 H \leq 0.9\text{ T}$.

Für die letzte Probe $(\text{Fe}_{0.70}\text{Cr}_{0.30})_{85}\text{B}_{15}$ im getemperten Zustand ist es nicht möglich, einen geeigneten Parametersatz zu bestimmen, der gutes Skalenverhalten liefert (siehe Abb. 45).

In Abb. 46 sind die Ergebnisse der aus den Arrott-Plots extrapolierten Werte noch einmal zusammengefaßt.

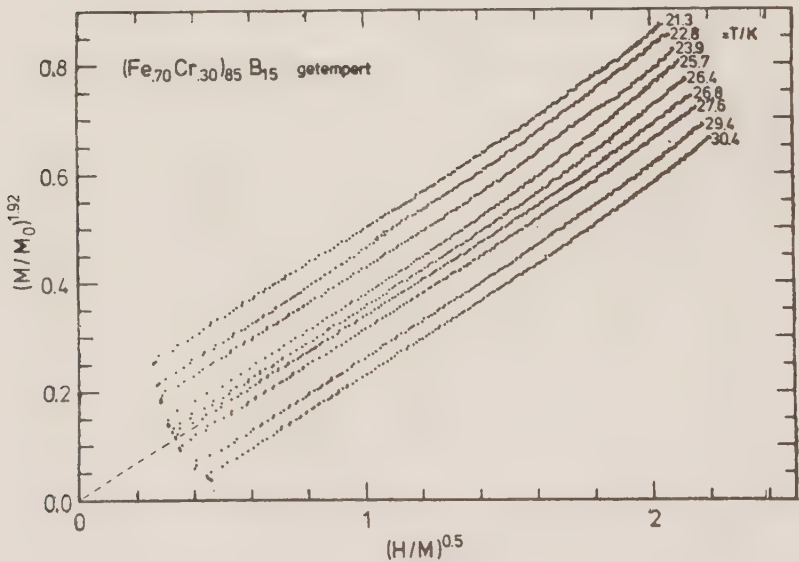


Abb. 44

Modified Arrott Plots für $(\text{Fe}_{0.70}\text{Cr}_{0.30})_{85}\text{B}_{15}$ nach dem Anlassen ($T_a = 575$ K, $t_a = 5$ h). Angegeben ist die Temperatur der betreffenden Isotherme. Gestrichelte Linie: Extrapolation nach $M_S = 0$ aus dem Bereich $H > 1.5 \cdot 10^4$ A/m.

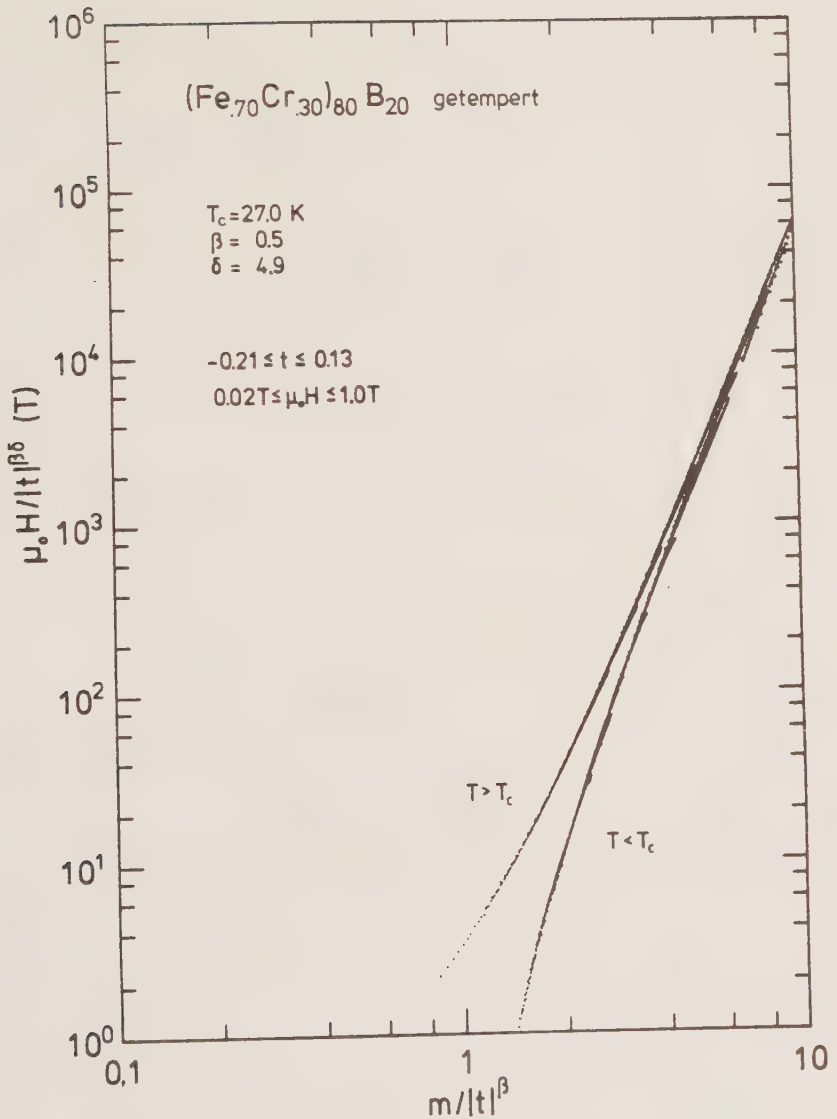


Abb. 45

Skalenverhalten $H/|t|^\beta = f_\pm(m/|t|^\beta)$ mit $T_c = 27.0 \text{ K}$, $\beta = 0.50$, $\delta = 4.9$ einer Probe $(\text{Fe}_{.70}\text{Cr}_{.30})_{85}\text{B}_{15}$ nach dem Anlassen ($T_a = 575 \text{ K}$, $t_a = 5 \text{ h}$). Dargestellt sind 18 Isothermen im Bereich $-0.21 \leq t \leq 0.13$ und $0.02 T \leq \mu_0 H \leq 1.0 T$

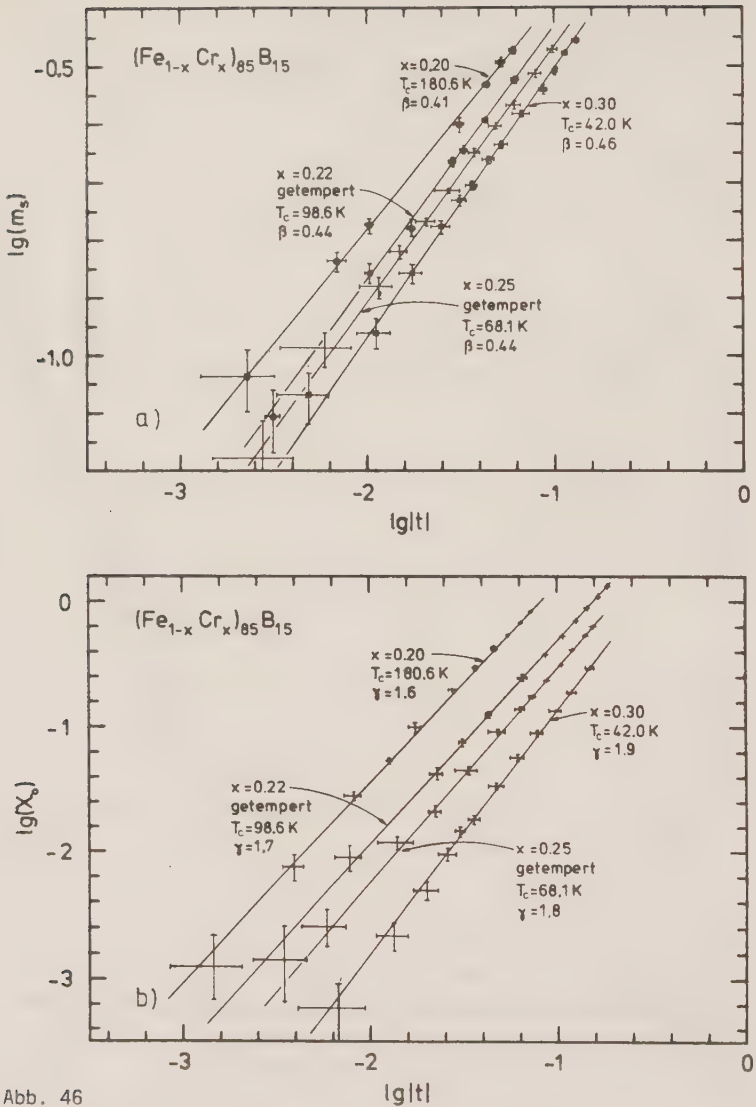


Abb. 46

Aus den Modified Arrott Plots (Abb. 32,37,40 und 42) extrapolierte Werte als Funktion der reduzierten Temperatur (logarithmisch).
a) spontane Magnetisierung b) Nullfeld-Suszeptibilität
Angabe ist jeweils die Zusammensetzung und der Probenzustand sowie die aus der Skalenanalyse gewonnene Ordnungstemperatur.

Zum Vergleich soll dieselbe Analyse noch mit der Probe $(\text{Fe}_{0.13}\text{Ni}_{0.87})_{80}\text{B}_{20}$ im unbehandelten und getemperten Zustand durchgeführt werden. Bei dieser Probe ließ sich neben dem Verschwinden der remanenten Magnetisierung auch das Maximum in dp/dT genau lokalisieren, was eine gute Abschätzung für T_C sein sollte. Die Proben zeigen im Vergleich der Messungen in großen und kleinen Feldern ein ganz ähnliches Verhalten wie die Proben aus dem FeCrB-System. Das aus den Arrott-Plots (Abb. 47 und 48) bestimmte und mit dem Skalenverhalten (Abb. 50 und 51) verträgliche Wert für T_{CC} liegt eindeutig im ferromagnetischen Bereich, und zwar bei der unbehandelten Probe 7 K unterhalb der Temperatur, bei der die Remanenz verschwindet bzw dp/dT sein Maximum annimmt.

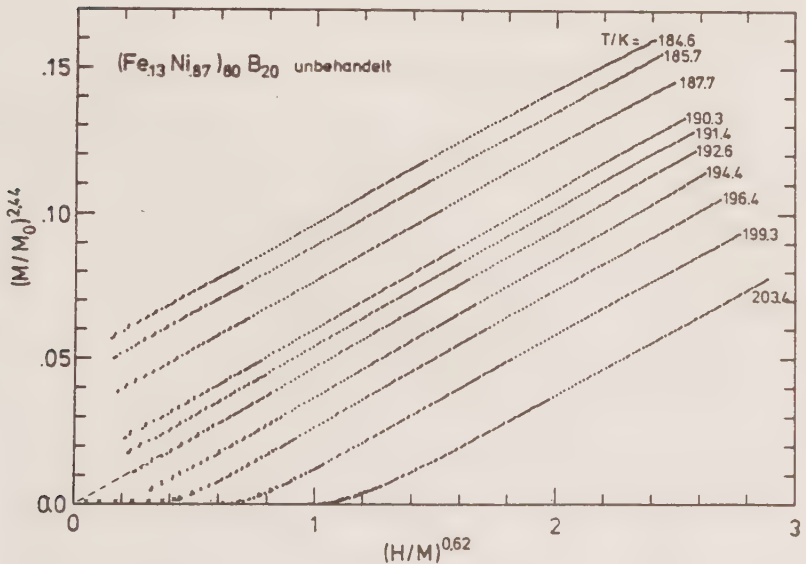


Abb. 47

Modified Arrott Plots für $(\text{Fe}_{0.13}\text{Ni}_{0.87})_{80}\text{B}_{20}$ im unbehandelten Zustand. Angegeben ist die Temperatur der betreffenden Isotherme.

Gestrichelte Linie: Extrapolation nach $M_s=0$ aus dem Bereich

$H > 1.5 \cdot 10^4$ A/m. Kreuze geben den Verlauf der Isotherme $T = 196.4$ K bei sehr kleinen Feldstärken aus Hysteresemessungen wieder.

Im Falle der getemperten Probe sind zwar diese Unterschiede etwas kleiner, aber die Differenz $T_{CJR} - T_{CSkal}$ beträgt immerhin noch 4 K. Bei dieser Probe sieht man in den Arrott-Plots das Abknicken der Magnetisierungs-Isothermen bei kleinen Feldern besonders deutlich. Die Exponenten, die man, wie in Bild 51 gezeigt, für eine gute Skalendarstellung benötigt, fallen etwas aus dem Trend der übrigen Proben heraus. In Tabelle 6 sind die aus der Skalenanalyse bei hohen Feldern erhaltenen Werte für die Ordnungstemperaturen und die Exponenten noch einmal zusammengestellt. Sie sind deutlich größer als entsprechende Heisenberg-Werte und stimmen gut mit den Werten für andere stark verdünnte Systeme überein (s. Tab. 2).

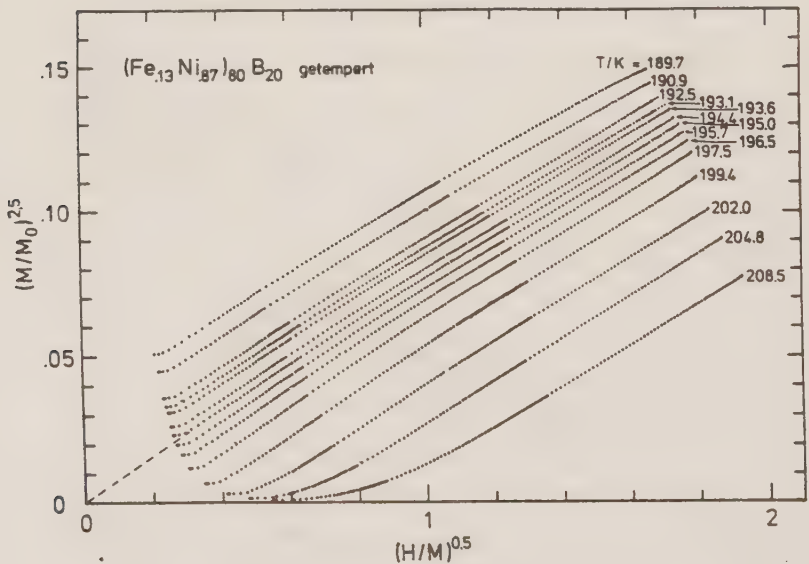


Abb. 48

Modified Arrott Plots für $(Fe_{0.13}Ni_{0.87})_{80}B_{20}$ nach dem Anlassen ($T_a = 575$ K, $t_a = 5$ h). Angegeben sind die Temperaturen der Isothermen. Gestrichelte Linie: Extrapolation nach $M_s = 0$ aus dem Bereich $H > 1.5 \cdot 10^4$ A/m.

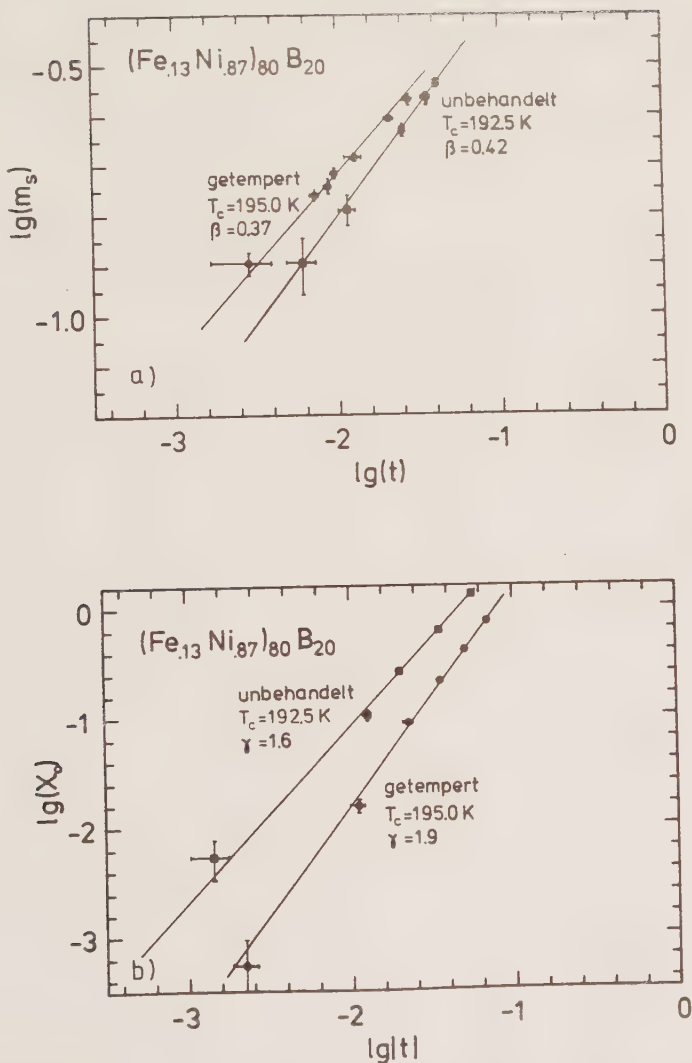


Abb. 49

Aus den Modified Arrott Plots (Abb. 47 und 48) extrapolierte Werte als Funktion der reduzierten Temperatur (logarithmisch)

a) Spontane Magnetisierung b) Nullfeld-Suszeptibilität

Angegeben ist der Probenzustand sowie die aus der Skalenanalyse gewonnene Ordnungstemperatur.

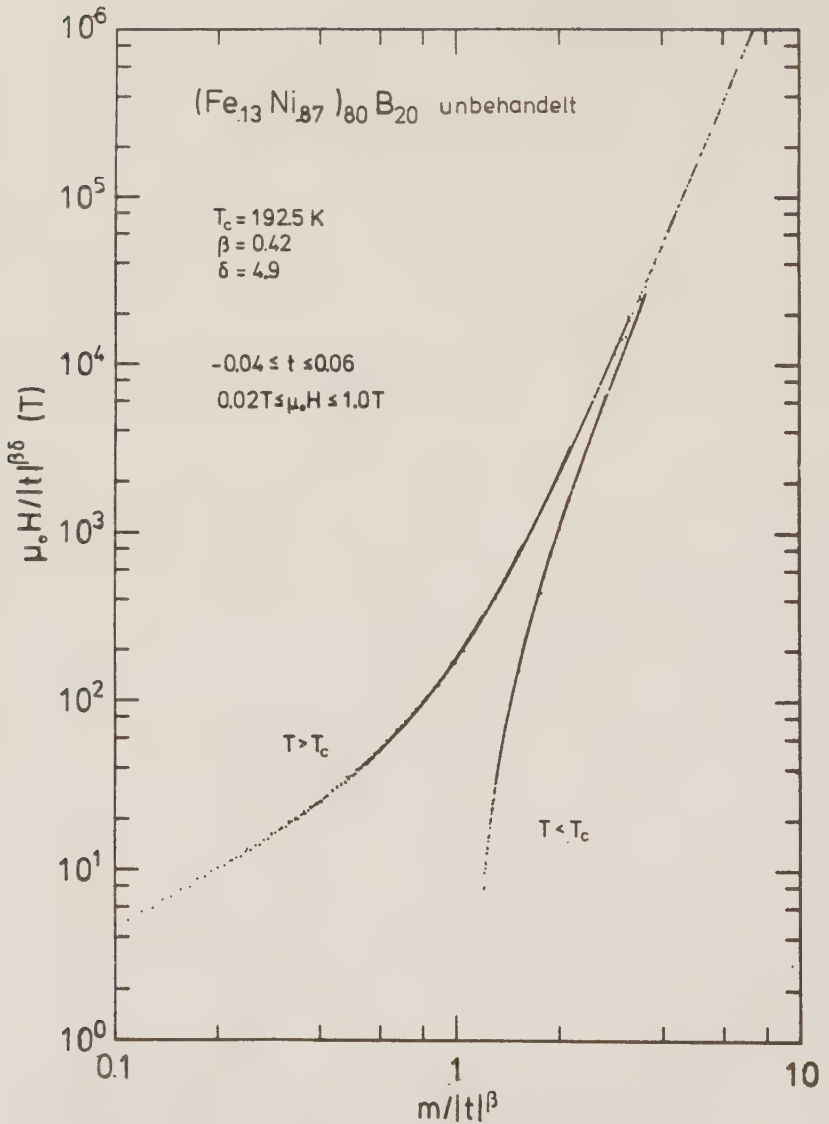


Abb. 50

Skalenverhalten $H/|t|\beta^\delta = f(m/|t|\beta^\delta)$ mit $T_c = 192.5 \text{ K}$, $\beta = 0.42$, $\delta = 4.9$ einer Probe $(\text{Fe}_{0.13}\text{Ni}_{0.87})_{80}\text{B}_{20}$ im unbehandelten Zustand. Dargestellt sind 9 Isothermen im Bereich $-0.04 \leq t \leq 0.06$ und $0.02 T \leq \mu_0 H \leq 1.0 T$.

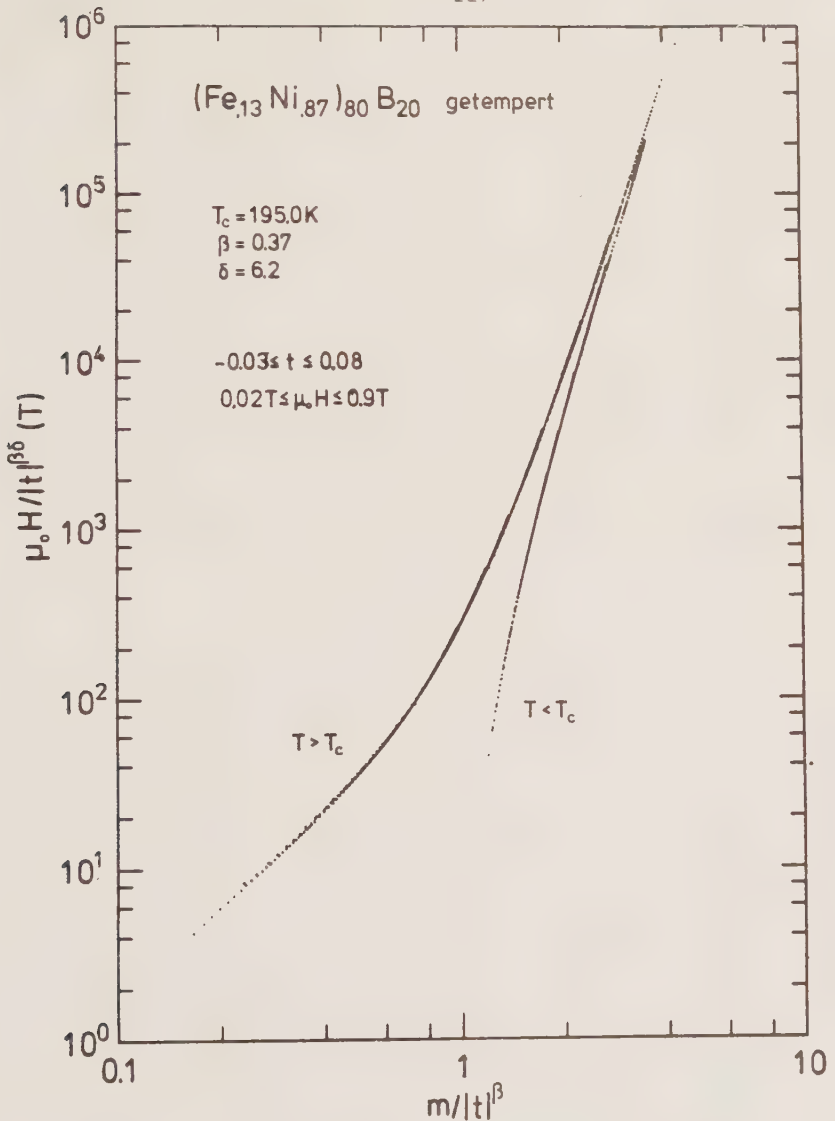


Abb. 51

Skalenverhalten $H/|t|^{\beta\delta} = f(m/|t|^{\beta})$ mit $T_c = 195.0 \text{ K}$, $\beta = 0.37$, $\delta = 6.2$ einer Probe (Fe_{0.13}Ni_{0.87})₈₀B₂₀ nach dem Anlassen ($T_a = 575 \text{ K}$, $t_a = 5 \text{ h}$). Dargestellt sind 16 Isothermen im Bereich $-0.03 \leq t \leq 0.08$ und $0.02 \text{ T} \leq H \leq 0.8 \text{ T}$.

Tabelle 6: Ordnungstemperaturen und kritische Exponenten aus den Messungen bei hohen Magnetfeldern.

Probe	T_c/K	β	γ	δ	$\alpha=2-2\beta-\gamma$
$(Fe_{1-x}Cr_x)^{85B}15$					
x=0.20 unbehandelt	180.6 ± 0.4	0.42 ± 0.02	1.6 ± 0.08	4.8 ± 0.2	-0.44 ± 0.12
x=0.22 getempert	98.5 ± 0.3	0.44 ± 0.02	1.7 ± 0.15	4.9 ± 0.15	-0.58 ± 0.19
x=0.25 getempert	68.0 ± 0.2	0.44 ± 0.03	1.8 ± 0.16	5.1 ± 0.15	-0.68 ± 0.22
x=0.30 unbehandelt	42.0 ± 0.2	0.46 ± 0.03	1.9 ± 0.2	5.2 ± 0.1	-0.82 ± 0.26
$(Fe_{0.13}Ni_{0.87})^{80B}20$					
unbehandelt	192.6 ± 0.3	0.41 ± 0.02	1.6 ± 0.1	4.9 ± 0.1	-0.42 ± 0.14
getempert	195.2 ± 0.3	0.37 ± 0.02	1.9 ± 0.18	6.1 ± 0.1	-0.64 ± 0.22

Als wesentliches Ergebnis des vorangegangenen Abschnitts läßt sich zusammenfassen, daß die Messungen in hohen Feldern ($H > 1.5 \cdot 10^4$ A/m) für alle Proben gutes Skalenverhalten der Magnetisierung ergeben, aber der mit diesem Skalenverhalten verträgliche Wert für T_C im deutlichen Widerspruch zu dem Wert aus den Messungen in kleinen Feldern steht. Die Skalenanalyse liefert einen Wert für T_C , der auf der reduzierten Temperaturskala bis zu $\Delta t = 6 \cdot 10^{-4}$ unterhalb der Temperatur liegt, bei der die spontane Magnetisierung nach den Hysteresemessungen verschwindet. Eng mit diesem Widerspruch verknüpft ist die Tatsache, daß man bei der Auftragung der Magnetisierung in skaliertem Form nur eine gute Darstellung erhält, wenn die Meßpunkte bei kleinen Feldern vernachlässigt werden. Die stark gekrümmten Bereiche in den Arrott-Plots müssen also bei der Skalenanalyse weggelassen werden.

Eine wesentliche Frage ist, ob diese Vernachlässigung zulässig und ob sie sinnvoll ist. Für $T < T_C$ entspricht bei kleinen Feldern die gemessene Magnetisierung aufgrund der Bildung von Domänen nicht mehr der idealen spontanen Magnetisierung eines Eindomänenkristalls. Hier kann das Skalenverhalten nicht mehr getestet werden. Im paramagnetischen Bereich ist der Sachverhalt komplizierter. Hier gibt es, abgesehen von experimentellen Problemen, a priori keinen Grund für das Abschneiden der gekrümmten Bereiche der Magnetisierungsisothermen. Es werden folgende Gründe für die allgemein übliche Vernachlässigung der Daten bei kleinen Feldern für $T > T_C$ diskutiert:

1. Falls die Probe ferromagnetische Verunreinigungen mit etwas höherer Ordnungstemperatur enthält, verfälschen diese Einschlüsse die Messungen stark bei kleinen Feldern. In höheren Feldern wird der relative Einfluß einer solchen Verunreinigung schwächer aufgrund des

Überwiegenden Beitrags der feldinduzierten Magnetisierung der Matrix.

2. Eine leichte T_c -Verteilung, z.B. durch eine andere Ordnungstemperatur an der Oberfläche der Probe oder durch einen kleinen makroskopischen Gradienten in der chemischen Zusammensetzung, macht sich vor allem bei kleinen Feldern bemerkbar. In großen Feldern stellen die $M(H)$ -Werte eine vernünftige Mittelung mit einem mittleren T_c dar.
3. Die Verteilung der magnetischen Atome in der nicht-magnetischen Matrix eines verdünnten Systems führt zu inhomogenen inneren Feldern $H_{int} = H_{ext} - H_d$. Dieser Effekt kann nicht durch einen makroskopischen Entmagnetisierungsfaktor berücksichtigt werden und ist wiederum am stärksten ausgeprägt in kleinen Feldern.

In allen drei Fällen sollten aber die Messungen in großen Magnetfeldern und die Messungen mit echten Nullfeldmethoden, also spezifische Wärme und $d\rho/dT$, ein konsistentes Bild ergeben. Genau das ist aber bei den hier untersuchten Metgläsern nicht der Fall. Die in der Ableitung des Widerstands im System FeNiB sichtbaren kritischen Fluktuationen zeigen einen anderen Wert für T_c als die Skalenanalyse der Magnetisierungsdaten. Im System FeCrB ist in $d\rho/dT$ überhaupt kein Beitrag kritischer Fluktuationen zu erkennen. In beiden Systemen zeigt die gemessenen spezifische Wärme bei T_c keine Anomalie. Deshalb muß geschlossen werden, daß bei den metallischen Gläsern der Widerspruch zwischen den Hochfeld- und den Niedrigfeldmessungen eine tiefere Bedeutung hat.

Übrig bleiben zwei Alternativen:

1. Das System zeigt keinen echten Phasenübergang bei einer bestimmten kritischen Temperatur, sondern der Ferromagnetismus entwickelt sich räumlich inhomogen über einen

gewissen Temperaturbereich. Diese Situation stellt den Grenzfall eines stark heterogenen Magneten dar, der durch ein Ensemble wechselwirkender magnetischer Cluster mit einer makroskopischen T_C -Verteilung zu beschreiben wäre. In diesem Fall kann aber ein Skalenverhalten der Magnetisierung nicht erwartet werden, außerdem sollte dann in keinem Fall eine kritische Anomalie zu beobachten sein, wie sie sich in der scharfen Spitze in $d\varphi/dT$ bei der FeNiB-Probe deutlich abzeichnet (s. Abb. 28).

2. Das System hat noch einen wohldefinierten Phasenübergang, das kritische Verhalten bei kleinen Magnetfeldern wird aber durch die für metallische Gläser typischen Dichtefluktuationen mittlerer Reichweite ($r_d = 2-10$ nm) bestimmt. Wenn die Korrelationslänge in die Größenordnung der Reichweite dieser Dichtefluktuationen kommt, tritt die magnetische Heterogenität deutlich zu Tage und das System verhält sich nichtuniversell. Universelles Verhalten kann erst wieder erwartet werden, wenn die Bedingung $\xi \gg r_d$ erfüllt ist. Dies geschieht aber erst bei kleinen reduzierten Temperaturen, die außerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs liegen. Bei hohen Magnetfeldern bleibt die Korrelationslänge im gesamten Temperaturbereich klein und das magnetische Verhalten wird durch die Unordnung auf kleiner Längenskala dominiert. Das ist in diesem Falle die substitutionelle Unordnung der Fe- und Cr- oder Fe- und Ni-Atome. Der Einfluß der Dichtefluktuationen auf längerer Skala wird durch die makroskopische Mittelung über die gesamte Probe unterdrückt und das System zeigt das universelle Verhalten eines Systems mit substitutioneller Unordnung.

Die zweite Alternative bietet eine bessere Deutung des beobachteten Verhaltens der Proben. Das gute Skalenverhalten der Magnetisierung bei höheren Feldern mit Exponenten, die denen einfacher Modell-Systeme entsprechen, ist die wich-

tigste Unterstützung der zweiten Alternative. Die Ordnungstemperatur aus dem Skalenverhalten (T_{CSkal}) stimmt nicht mit der Ordnungstemperatur bei kleinen Magnetfeldern überein, da T_{CSkal} der hypothetischen kritischen Temperatur eines Systems ohne die Dichtefluktuations auf mittlerer Längenskala entspricht. Wie experimentell beobachtet, nimmt die Differenz der beiden T_C -Werte durch das Anlassen der Proben, also die Ausbildung eines metallurgisch homogenen Zustands, ab. In einem Fall ($x_{Cr}=0.22$) stimmen beide Ordnungstemperaturen sogar überein. Hier ist anzunehmen, daß die Dichtefluktuations keine wesentliche Rolle mehr spielen. Der wirkliche Phasenübergang findet immer bei einer höheren Temperatur als T_{CSkal} statt, wahrscheinlich, weil Bereiche mit der größten mittleren Austauschwechselwirkung T_C zu höheren Temperaturen verschieben.

Ein wichtiges Problem ist die starke Unterdrückung der kritischen Fluktuations, die im Fehlen einer Spitze der spezifischen Wärme und in dg/dT deutlich wird. Es ist zu vermuten, daß die räumlichen Fluktuations die mittlere Amplitude der thermischen Fluktuations stark reduzieren.

2.8

Zusammenfassung von Kapitel 2

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die ferromagnetischen Phasenübergänge im System $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ bis nahe an die kritische Konzentration ($x_c = 0.35$) mit den Nullfeldmethoden, wie spezifische Wärme und Ableitung des elektrischen Widerstands nach der Temperatur, sowie magnetischen Messungen in kleinen Feldern ($H < 100 \text{ A/m}$) und Skalenanalyse aus Magnetisierungsisothermen in großen Feldern ($1.5 \cdot 10^4 \text{ A/m} \leq H \leq 10^6 \text{ A/m}$) untersucht. Die magnetischen Messungen in kleinen Feldern ergeben deutliche Hinweise auf eine magnetische Heterogenität der Proben im frisch hergestellten Zustand, erkennbar an der starken Verschmierung des Hopkinsonmaximums und einem anomalen Anstieg der Koerzitivfeldstärke mit zunehmender Temperatur in der Nähe von T_c . Nach dem Tempern verschwindet diese Anomalie und das Hopkinsonmaximum ist wieder schärfer ausgeprägt.

Die Skalenanalyse der Messungen in hohen Feldern ($H > 1.5 \cdot 10^4 \text{ A/m}$) ergibt für alle Proben gutes Skalenverhalten der Magnetisierung, aber die mit diesem Skalenverhalten verträgliche Curie-Temperatur liegt auf der reduzierten Temperaturskala bis zu $6 \cdot 10^{-2}$ unterhalb der Temperatur, bei der die Remanenz verschwindet. Dieser Widerspruch ist bei den unbehandelten Proben stärker ausgeprägt als bei den getemperten. Nur bei einer Probe ($x = 0.22$) liefern die Messungen in großen und kleinen Magnetfeldern ein konsistentes Ergebnis für die Ordnungstemperatur.

In der spezifischen Wärme ist bei keiner Probe eine Anomalie am Phasenübergang zu ersehen. Der Widerstand zeigt nur bei den zum Vergleich gemessenen FeNiB Proben den Beitrag kritischer Fluktuationen. Dabei stimmt die Temperatur der Spitze in $d\rho/dT$ mit den Messungen in kleinen Feldern gut überein. Im FeCrB System findet man auch im

Widerstand keinen Beitrag kritischer Fluktuationen, stattdessen eine stufenförmige Anomalie in $d\rho/dT$. Die Temperatur dieser Anomalie korreliert ebenfalls gut mit den Messungen in kleinen Magnetfeldern.

Nach diesen Untersuchungen lassen sich die Phasenübergänge in metallischen Gläsern folgendermaßen deuten:

Es existieren für den Phasenübergang zwei relevante Längenskalen. Bei hohen Magnetfeldern bleibt die Korrelationslänge im gesamten Temperaturbereich klein und das kritische Verhalten wird durch Unordnung auf kleiner Längenskala (einige atomare Abstände) dominiert. Das ist die substitutionelle Unordnung der Fe- und Cr- oder Fe- und Ni-Atome und das Skalenverhalten entspricht dem einfacher Modellsysteme in Übereinstimmung mit der Theorie von Sobotta und Wagner.

Kommt die Korrelationslänge in die Größenordnung der für metallische Gläser typischen Dichtefluktuationen (2-10 nm), z.B. bei kleinen Magnetfeldern und kleinen reduzierten Temperaturen, wird das Verhalten stark durch diese Dichtefluktuationen beeinflusst und das System verhält sich nichtuniversell. Universell sollte sich das System im Prinzip wieder verhalten, wenn die Korrelationslänge groß gegenüber der Reichweite dieser Dichtefluktuationen ist. Dies geschieht erst bei reduzierten Temperaturen, die außerhalb des experimentell zugänglichen Bereiches liegen. Die thermischen kritischen Fluktuationen scheinen durch die räumlichen Fluktuationen stark unterdrückt zu werden. Deshalb ist in $d\rho/dT$ nur in Einzelfällen und in $C(T)$ keine Anomalie bei der Ordnungstemperatur zu erkennen.

Literaturverzeichnis zu Kap.1

- /1/ H. Warlimont Z. Metallkd. 75 (1984) 679
- /2/ S. Steeb, S. Falch, P. Lamparter
Z. Metallkd. 75 (1984) 599
U. Köster, U. Herold in Glassy Metals 1
Hrsg. H.J. Güntherod, H. Beck Springer 1981
- /3/ A.I. Gubanov Fiz. Tver. Tela. 2 (1960) 502
- /4/ Glassy Metals 1 + 2
Hrsg. H.J. Güntherod, H. Beck Springer 1981
- /5/ Amorphe Ferro- und Ferrimagnetika
Hrsg. K. Handrich, S. Kobe Physik Verlag
Weinheim 1980
- /6/ R.C. O'Handley Phys. Rev. B 75 (1978) 930
- /7/ K. Moorjani, J.M.D. Coey in
magnetic glasses, methods and phenomena 6
Elsevier 1984
- /8/ A. Hernando, V. Madurga, C. Nunez de Villavicencio
Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 802
- /9/ P.J. Flanders, T. Egami, C.D. Graham Jr.
IEEE Trans. Magn. MAG 19 (1983) 1904
- /10/ H. Träuble in Moderne Probleme der Metallphysik Bd.2
Hrsg. A. Seeger Springer (1972)
- /11/ H. Kronmüller IEEE Trans. Magn. MAG 15 (1979) 1218
- /12/ B. Gröger, H. Kronmüller Appl. Phys 24 (1981) 287
- /13/ E.M. Gyorgy in Treatise on Solid State Chemistry 2
Hrsg. N.B. Hannay Plenum Press New York 1975
- /14/ R. Hasegawa, R. C. O'Handley in Rapidly Quenched Met.
Hrsg. N.J. Grant, B.C. Giessen
MIT Cambridge Mass. 1976
- /15/ R.C. O'Handley Solid State Commun. 22 (1977) 485
- /16/ R.C. O'Handley, M. O'Sullivan
J. Appl. Phys. 52 (1981) 184
- /17/ H. Kronmüller, M. Fähnle, M. Domann, H. Grimm,
R. Grimm, B. Gröger
J. Magn. Magn. Mat. 13 (1979) 53

- /18/ W. Kunz, H.R. Hilzinger
IEEE Trans. Magn. MAG 17 (1981) 2695
- /19/ U. Guntzel, K. Westerholt, S. Methfessel
J. Magn. Magn. Mat. 38 (1983) 294
- /20/ W. G. Moffat The Handbook of Binary Phasediagramms
Hrsg.: General Electric Company New York 1977
- /21/ W. Buckel, R.Hilsch Z. Physik 132 (1952) 420
- /22/ P. Duwez, R.H. Willens, J. Klement
J. Appl. Phys. 31 (1960) 1136
- /23/ R.B. Pond, R. Maddin
Trans. Metall. Soc. AIME 245 (1969) 2475
- /24/ H.H. Liebermann, C.D. Graham
IEEE Trans. Magn. MAG 12 (1976) 921
- /25/ X.L. Leh, K. Samwer, W.L. Johnson
Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 242
- /26/ G. Dietz, W. Kullmann, G. Lederer
J. Magn. Magn. Mat. 4 (1977) 302
- /27/ Treatise on materials science and technology 20
ultrarapid quenching of liquid alloys
Hrsg. H. Herman Academic Press New York 1981
- /28/ M. Bourrous, V. Varret
Solid State Commun. 57 (1986) 713
- /29/ O. Bostagnolo, H.P. Gmünd
Phys. Stat. Sol. A 17 (1973) 747
- /30/ T. Egami Phys. Stat. Sol. A 20 (1973) 157
- /31/ P. Gaunt J. Appl. Phys. 43 (1972) 637
- /32/ D. Siemers, E. Nembach
J. Appl. Phys. 50 (1979) 4895
- /33/ W. Riehemann, E. Nembach
J. Magn. Magn. Mat. 26 (1982) 273
- /34/ D. Sherrington, S. Kirkpatrick
Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1792
- /35/ V. Manns, R.A. Brand, W. Keune, R. Marx
Solid State Commun. 48 (1983) 811
- /36/ M. Gabay, G. Toulouse
Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 201

Literaturverzeichnis zu Kap.2

- /1/ R.B. Griffiths Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 1479
- /2/ L.D. Landau Phys. Z. Sovietunion 11 (1937) 26
- /3/ A.J. Larkin, D.E. Khmel'nitky
Sov. Phys. JETP 29 (1969) 1123
- /4/ M.E. Fisher, S.K. Ma, B.G. Nickel
Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 917
- /5/ W. Gebhardt, U. Krey
Phasenübergänge und kritische Phänomene Vieweg 1980
- /6/ L. Onsager Phys. Rev. 65 (1944) 117
- /7/ B. Kaufmann, L. Onsager Phys. Rev. 76 (1944) 1244
- /8/ C. N. Young Phys. Rev. 85 (1952) 808
- /9/ M. E. Fisher J. Math. Phys. 5 (1964) 944
- /10/ D. S. Gaunt, M. E. Fisher, M. F. Sykes, J. W. Essam
Phys. Rev. Lett. 13 (1977) 713
- /11/ J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin
Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 95
- /12/ T.H. Berlin, M. Kac Phys. Rev. 86 (1952) 821
- /13/ B. Widom J. Chem. Phys. 43 (1965) 3892
- /14/ K.G. Wilson Phys. Rev. B 4 (1971) 3174, 3184
- /15/ L.P. Kadanoff et. al.
Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 395
- /16/ R.B. Stinchcomb
in Phase Transitions and Critical Phenomena 7
Hrsg. C. Domb und J.L. Lebovitz
Academic Press, New York 1983
- /17/ H. Sato, A. Arrott, R. Kikuchi
J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 19
- /18/ D. Stauffer Z. Phys. B 22 (1975) 161
- /19/ G. S. Rushbrooke J. Math. Phys. 5 (1964) 1106
- /20/ D.C. Rapaport J. Phys. C 5 (1972) 1630, 2813
- /21/ G.S. Rushbrooke, G.A. Baker, P.W. Wood
in Phase Transitions and Critical Phenomena 3
Hrsg. C. Domb, M.S. Green Academic Press London 1974
- /22/ A.B. Harris J. Phys. C 7 (1974) 1671
- /23/ U. Krey Phys. Lett. A 51 (1975) 189

- /24/ T.C. Lubensky Phys. Rev. B 11 (1975) 3573
- /25/ G. Grinstein, A. Luther
Phys. Rev. B 13 (1975) 1329
- /26/ D.P. Landau Phys. Rev. B 22 (1980) 2450
- /27/ G. Sobotta, D. Wagner J. Phys. C 11 (1978) 1467
- /28/ G. Sobotta, D. Wagner Z. Phys. B 33 (1979) 271
- /29/ G. Sobotta J. Magn. Magn. Mat. 28 (1982) 1
- /30/ H.E. Stanley Phys. Rev. 176 (1968) 718
- /31/ G. Sobotta, D. Wagner
J. Magn. Magn. Mat. 15-18 (1980) 257
- /32/ H. O. Heuer Dissertation Bochum 1987
- /33/ K. Siratori, K. Kohn, H. Suwa, E. Kita, S. Tamura,
F. Sakai, A. Tasaki
J. Phys. Soc. Jpn 51 (1982) 2746
- /34/ K. Westerholt, G. Sobotta
J. Phys. F 13 (1983) 2371
- /35/ G. Daub Dissertation Bochum 1987
- /36/ K. Westerholt J. Magn. Magn. Mat. 66 (1987) 253
- /37/ A.T. Aldred, J.S. Kouvel
Physica B 83-88 (1977) 329
- /38/ S. Crane, H. Claus
Solid State Commun. 35 (1980) 461
- /39/ D.L. Connelly, J.S. Loomis, D.E. Mapother
Phys. Rev. B 3 (1971) 924
- /40/ G.L. Whittle, A.M. Stewart, A.B. Kaiser
Phys. Stat. Sol. a 97 (1986) 199
- /41/ B.L. Yu, J.M.D. Coey, M. Olivier, J. O. Ström-Olsen
J. Appl. Phys. 55 (1984) 1748
- /42/ S. Steeb, P. Lamparter
J. de Phys. Col. C8 (1985) 247
- /43/ P. Haasen J. Noncryst. Solids 56 (1983) 191
- /44/ M. Fähnle Phys. Stat. Sol. B 130 (1985) K113
- /45/ M. Fähnle, W.U. Kellner, H. Kronmüller
Phys. Rev. B 35 (1987) 3640
- /46/ M. Fähnle, G. Herzer
J. Magn. Magn. Mat. 44 (1984) 274

- /47/ M. Fähnle, G. Herzer, R. Meyer, M. Saile, T. Egami
J. Magn. Magn. Mat. 38 (1983) 240
- /48/ M. Fähnle J. Phys. C 8 (1985) 181
- /49/ K. Yamada, Y. Ishikawa, Y. Endo, T. Masumoto
Solid State Commun. 16 (1975) 1335
- /50/ S. Ikeda, Y. Ishikawa
J. Phys. Soc. Jpn 49 (1980) 950
- /51/ Magnetic Transitions K.P. Belov
Boston Techn. Publ. Inc. Cambridge Mass. 1965
- /52/ S.K. Burke, R. Cywinski, J.F. Davies, B.D. Rainford
J. Phys. F 13 (1983) 451
- /53/ F. Kajzar, G. Parette, B. Babic
J. Phys. Chem. Solids 43 (1981) 501
- /54/ S.K. Burke, R. Cywinski, B.D. Rainford
J. Appl. Cryst. 11 (1978) 644
- /55/ S.N. Kaul, A. Hofmann, H. Kronmüller
J. Phys. F 16 (1986) 365
- /56/ S.N. Kaul J. Magn. Magn. Mat. 53 (1985) 5
- /57/ P. Gaunt, S.C. Ho, Gwyn Williams, R.W. Cochrane
Phys. Rev. B 23 (1981) 251
- /58/ H. Yamauchi, H. Onodera, H. Yamamoto
J. Phys. Soc. Jpn 53 (1984) 747
- /59/ K. Yamada, Y. Ishikawa, Y. Endoh, T. Masumoto
Solid State Commun. 16 (1975) 1335
- /60/ R. Malmhäll, G. Bäckström, K.V. Rao, S.M. Bhagat,
M. Meichle, M.B. Salamon
J. Appl. Phys. 49 (1978) 1727
- /61/ O. Beckmann, K. Gramm, L. Lundgren, K.V. Rao,
H.S. Chen, Solid State Commun. 39 (1981) 777
- /62/ E. Figueroa, L. Lundgren, O. Beckmann, S.M. Bhagat
Solid State Commun. 20 (1976) 961
- /63/ K. Winschuh, M. Rosenberg
J. Appl. Phys. 61 (1987) 4401
- /64/ Y. Yeshurun, M.B. Salamon, K.V. Rao, H.S. Chen
Phys. Rev. B 24 (1981) 1536
- /65/ T.M. Dauphine H. Preston-Thomas
Rev. Sci. Inst. 25 (1954) 884

- /66/ D.F. Sullivan, G. Seidel
Phys. Rev. 173 (1968) 679
- /67/ Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie
Hrsg: E. Bartholome, E. Biekert, H. Hellmann,
H. Ley Verlag Chemie Weinheim 1972
- /68/ L.J. Schowalter, M.B. Salamon, C.C.Tsuei,
R.A. Craven
Solid State Commun. 24 (1977) 525
- /69/ H.C. Predelaude Rev. Sci. Inst. 40 (1969) 599
- /70/ N. Herzum, K. Stierstadt, I. Wunsch
Phys. Stat. Sol. A (1974) 529
- /71/ J.S. Kouvel, M.E. Fisher
Phys. Rev. 136 (1964) 1626
- /72/ K. Westerholt, H. Bach, R. Römer
J. Magn. Magn. Mat. 45 (1984) 252
- /73/ M.E. Fisher, J.S. Langer
Phys Rev. Lett. 20 (1968) 665
- /74/ M. Ausloos in Magnetic Phase Transitions
Solid State Science 48
Hrsg. M. Ausloos, R.J. Elliott Springer Berlin 1983
- /75/ W. H. Kettler Dissertation Bochum 1988
- /76/ A. Arrott, J.E. Noakes
Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 786

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. Westerholt zunächst einmal für die Anregung zu dieser interessanten Arbeit, besonders aber für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft bei technischen und physikalischen Fragestellungen.

Ferner möchte ich Herrn Oliver Boxberg danken für seine Mitarbeit bei der Probenpräparation und Messungen im Zusammenhang mit dem magnetischen Phasendiagramm.

Herrn Ing. P. Stauche danke ich für hilfreiche Anregungen bei präparativen Problemen.

Diese Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Schwerpunktoqramm "Glasiger Zustand metallischer Systeme" sowie im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 166.

Lebenslauf

Name: Udo Güntzel
Geburtstag u. -ort: 19.05.57, Marl
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Vater: Heinz Güntzel
Mutter: Anita Güntzel geb. Schumacher

Schulbesuch:

1964 - 1965 Volksschule Martin Luther-Schule Marl
1965 - 1967 Volksschule Hermann Claudius-Schule Marl
1967 - 1976 Gymnasium im Loekamp Marl
31. 05. 1976 Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Studium:

Oktober 1976 - Physikstudium an der
Juni 1983 Ruhr-Universität Bochum
20. 10. 1978 Vordiplom
02. 06. 1983 Diplom in Physik an der
Ruhr-Universität Bochum
Thema der Diplomarbeit: "Magnetische Eigenschaften
von Metallgläsern"

01. 10. 1983 Beginn der Dissertation

Bochum, 19.12.1988

